

Szililkarbamidátok reakciója oxovegyületekkel, valamint ditio származékaik előállítása és reakcióinak vizsgálata

Kardon Ferenc

ELTE TTK Kémia Doktori Iskola

Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia program

Doktori iskola vezetője: *Dr. Inzelt György, egyetemi tanár*

Doktori program vezetője: *Dr. Horváth István Tamás, egyetemi tanár és
Dr. Perczel András, egyetemi tanár*



Témavezető: *Dr. Mörtl Mária, MTA tudományos munkatárs és
Dr. Szalay Roland, egyetemi adjunktus*

ELTE Kémiai Intézet, Szervetlen Kémiai Tanszék,
Szilíciumorganikus Kémiai Laboratórium

Budapest, 2010.

Tartalomjegyzék

Köszönetnyilvánítás	4
1. Bevezetés, célkitűzések	5
2. Irodalmi áttekintés	8
2.1. Karbamidsav szililésztetek előállítása	9
2.1.1. Szén-dioxid beékelődése szililaminba	9
2.1.2. Karbamidátsó szililezése	10
2.1.2.1. Karbamátsó szililezése hexametil-diszilazánnal	10
2.1.2.2. Karbamátsó szililezése klór-szilánnal	11
2.1.2.3. Alkáli-fém-karbamátsó szililezése klór-szilánnal	11
2.1.3. Átaminálás	12
2.1.4. Átszililezés	13
2.2. Szililkarbamidátok reakciói	13
2.2.1. Protikus vegyületekkel	13
2.2.2. Karbonsavszármazékokkal	14
2.2.2.1. Karbonsavkloridokkal	14
2.2.2.2. Karbonsavanhidridekkel	14
2.2.2.3. Laktonokkal	15
2.2.3. Szervetlen savkloridokkal	15
2.3. Enaminok, oximok, illetve iminek előállításának általános módszerei	15
2.3.1. Enaminok előállítása	16
2.3.1.1. Oxovegyület és amin reakciója	16
2.3.1.2. Szililamin és oxovegyület reakciója	16
2.3.1.3. <i>O</i> -trimetilszilil- <i>N,N</i> -dialkilkarbamidátok reakciója ketonokkal	17
2.3.1.4. Fémvegyületek segítségével	18

2.3.2. Alkoximok előállítása	18
2.3.2.1. Alkoxi-amin és keton reakciója	18
2.3.2.2. Hidroximok alkilezése	19
2.3.2.3. Oximát anion alkilezése alkil-halogenidekkel	19
2.3.2.4. Alkil-alkoxi-amin oxidációja	19
2.3.2.5. Egyéb módszerek	20
2.3.2.6. Oximképződésnél fellépő mellékreakciók	20
2.3.3. Iminek előállítása oxovegyületekből	21
2.3.3.1. Oxovegyület reakciója primer aminnal	22
2.3.3.2. Iminek előállítása fémorganikus vegyületekkel	23
2.3.3.3. Szintézis más iminekből, imino-foszforánokból	23
2.3.3.4. Szilíciumorganikus vegyületek alkalmazása	24
2.4. Karbamidsavanhidridek előállítása és reakciói	24
2.4.1. Tiurám-monoszulfidok	24
2.4.2. Vegyes karbamidsav-karbonsav anhidridek előállítása	26
3. Kísérleti rész	28
3.1. Kísérletek áttekintése	29
3.1.1. Az előállított karbamidsav szililészterek	29
3.1.2. Szililkarbamidátok reakciói	32
3.1.2.1. Enaminokkal végzett vizsgálatok	33
3.1.2.2. Metoximok előállítása	34
3.1.2.3. Iminek előállítása	37
3.1.3. Szililditiokarbamidátok reakciói	39
3.1.4. Szililkarbamidsav és –ditiokarbamid sav anhidridek	41
3.1.4.1. Előállítások	41
3.1.4.2. Reakciók <i>O</i> -trimetilszilil- <i>N,N</i> -dimetilkarbamidattal	42
3.2. Részletes kísérleti leírás, spektroszkópai adatok	45
3.2.1. Karbamidsav szililészterek előállítása	45
3.2.2. Szililkarbamidátok reakciói	50
3.2.2.1. Enaminokkal végzett vizsgálatok	50
3.2.2.2. Metoximok előállítása	50
3.2.2.3. Iminek előállítása	59

3.2.3. Szililditiokarbamidátok reakciói	64
3.2.4. Szililkarbamidsav és szililditiokarbamidsav vegyes anhidridek	66
3.3. Kísérleti eszközök	76
4. Eredmények összefoglalása	77
4.1. Szililkarbamidátok reakciói	78
4.1.1. Enaminok képződése	78
4.1.2. Oximok képződése	78
4.1.3. Iminek képződése	79
4.2. Szililditiokarbamidátok reakciói	80
4.3. Vegyes szililkarbamid- és szililditiokarbamidsav anhidridek	81
4.4. Visszatekintés	83
Irodalomjegyzék	84
Egyoldalas magyar nyelvű összefoglaló	87
Egyoldalas angol nyelvű összefoglaló	88

Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Mörtl Mária témavezetőmnek, aki lehetőséget biztosított kutatásaim elvégzéséhez, folyamatos szakmai segítséget nyújtott munkámhoz az elmúlt években. Többször alaposan átnézte dolgozatomat, építő kritikáival elősegítette a disszertáció elkészülését. Köszönöm az empátiáját, megértését és figyelmességét, amellyel támogatta munkámat. Munkám során nagyon fontos szerepe volt a munkacsoportban tapasztalt jó hangulatnak és baráti légkörnek, amelynek a kialakításában neki is nagy szerepe volt.

Köszönöm Dr. Szalay Rolandnak, hogy elvállalta témavezetői felkérésem és átnézte a disszertációmát. Észrevételeivel elősegítette a disszertáció logikusabb tagolását. Köszönöm azt, hogy munkám során mindig fordulhattam segítségért hozzá.

Hálás vagyok Dr. Knausz Dezsőnek, aki közel 30 éves, ezen témában végzett nélkülözhetetlen szakmai tapasztalatával segítette munkámat, valamint többször átnézte a készülő dolgozatot. Nem csupán szakmai tapasztalata, hanem példamutatása és segítőkészsége is követendő számomra.

Köszönetet mondok Dr. Rohonczy Jánosnak, valamint Dr. Pongor Gábornak a munkám iránti érdeklődéséért.

Köszönetemet szeretném kifejezni a szerkezetkutatásban nyújtott segítségéért Dr. Csámpai Antalnak, Dr. Magyarfalvi Gábornak, Dr. Tarczay Györgynek és Dr. Torkos Kornélnak és az Elválasztástechnikai Kutató-Oktató Laboratórium (EKOL) munkatársainak.

Köszönöm a Tanszék összes dolgozójának a napi munkában nyújtott segítségét, és hogy biztosították az elmúlt évek során a nyugodt munkavégzést.

Hálásan köszönöm Szüleimnek, hogy támogatták elképzeléseimet és biztosították a kutatómunkámhoz a nyugodt körülményeket az elmúlt években, valamint anyagilag segítettek a disszertáció elkészülését. Köszönöm Feleségemnek a sok figyelmességet és megértést a disszertáció megírása alatt.

1. Bevezetés, célkitűzések

A szililkarbamidátok ismert szililezőszerek, egyik képviselőjük, az *N,N*-dimetilkarbamidsav-*O*-trimetilszilil-észter a kereskedelembe is kapható reagens. A karbamidsav-szililészterekkel kapcsolatos kutatásokat Knausz Dezső vezette közel három évtizeden keresztül az Eötvös Loránd Tudományegyetemen, számos karbamidsav-szililészter előállítását dolgozta ki munkatársaival, valamint ezek kémiai átalakulásait is vizsgálták.

A szililkarbamidátokat a gázfázisú analitikai vizsgálatokban a protikus hidrogént tartalmazó vegyületek (alkoholok, fenolok, karbonsavak) szililezésére használják. A fenti reakciók mellett említést érdemelnek a karbonsav-kloridokkal, illetve klórhangyasav-észterekkel végbemenő reakciók, amelyekben klórszilán kilépés is bekövetkezett. A szililkarbamidátok reakcióinak további vizsgálata során az *N,N*-dimetilkarbamidsav-*O*-trimetilszilil észtert ketonokkal reagáltatva enaminkhoz jutottam, míg az aldehidekkel, illetve metil-ketonokkal egy aldolkondenzációs mellékreakciót figyeltem meg. Jelen munkámban kísérletet tettem ezen mellékreakció elkerülésére oly módon, hogy az aldehideket és metil-ketonokat dioxolánokká alakítottam.

Vizsgáltam továbbá, hogy a korábban előállított enaminkon kívül milyen más, kondenzációs reakcióval keletkező szerves vegyületsalád előállítására alkalmazhatók a különböző szililkarbamidátok. E célból a dialkil-származékok mellett tanulmányoztam a szililkarbamidátok többi tagjának oxovegyületekkel való reakcióját is. A megkezdett gázkromatográfiás előkísérletekből kiderült, hogy az *N,O*-bisz-trimetilszilil-*N*-metoxikarbamidátot oxovegyületekkel reagáltatva metil-oximok keletkeztek. Szisztematikus vizsgálatokat folytattam annak megállapítására, hogy preparatív eljárásként alkalmazható-e a módszer *O*-metil-oximok előállítására. A szakirodalomból ismert, hogy az oximképződésnél bizonyos esetekben mellékreakciók tapasztalhatók. A hidroximok alkilezésénél a nitronképződés jelent gondot, az α -halogénezett gyűrűs ketonokból kiinduló oximok szintézisének a halogénatom szubsztitúciója, illetve az, hogy az oldószerként használt alkohol az oxocsoportot acetállá alakítja át. Tisztázásra várt az a kérdés is, hogy az oximképződés a szilil-enol-éteren keresztül megy-e, vagy éppen ez gátolja az oxim kialakulását.

A szililkarbamidátok oxovegyületekkel való reakciójának további vizsgálatához előállítottam az *N*-metil-*N,O*-bisz-trimetilszilil és *N*-fenil-*N,O*-bisz-trimetilszilil karbamidátot. Emellett iminek, különösen a nehezen előállítható aromás iminek előállítását tűztam ki célul és annak vizsgálatát is, hogy milyen tényezők befolyásolják az átalakulást. Vizsgálandó ebben az esetben is a szilil-enol-éter képződésnek a szerepe.

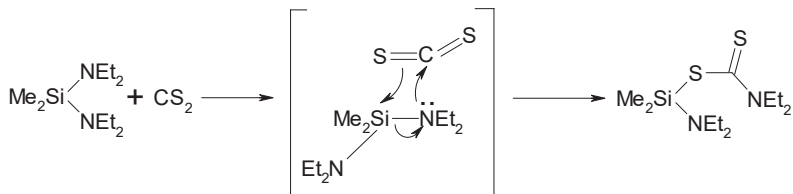
A szilil-karbamidátok tioanalógjainak reakcióit eddig még nem tanulmányozták a fent említett nukleofil ágensekkel (oxovegyületek, laktonok, savkloridok, klórhangyasav észterek) szemben. Munkám során vizsgálni kívántam a szilil-ditiokarbamidátok reakciókészségét, másrészt, hogy a szilil-karbamidátokhoz hasonló módon megy-e végbe az átalakulás, illetve hogy alkalmazhatók-e azokban a preparatív eljárásokban, ahol az oxigén-analógokkal jó eredményt értem el. A szililkarbamidátok reakciója oxovegyületekkel szén-dioxid fejlődésével jár. Kérdéses volt, hogy a ditionanalógok hasonló átalakulása szén-kéneg kilépését eredményezi-e, vagy más típusú termékek keletkeznek.

Vizsgálat tárgyát képezi, hogy a ditiokarbamidsav szililészterek és savkloridok reakciójában keletkeznek-e stabil anhidridek, vagy a klórszilán kilépése mellett kihat-e egy további komponens. Ezen anhidridek termikus stabilitását valószínűleg szerkezeti tényezők is befolyásolják. Amennyiben stabil vegyes karbamidsav-anhidridek képződnek, ezek szililkarbamidátokkal szembeni reakciókészségét is érdemes megvizsgálni. A szililkarbamidátok ugyanis karbonsav-anhidridekkel reakcióba lépnek, miközben a megfelelő savamid és trimetilszilil-észter keletkezik. Érdekes lehet az is, hogy a karbamidsav-anhidridek esetében az átalakulás a többféle út közül melyiken megy végbe.

Kísérleteket tettem a trimetilszilil-ditiokarbamidátok mellett szilil-xantátok előállítására is, és sikeres szintézis esetén hasonló reakciók vizsgálata is szerepelt a céljaim között. A kiindulási vegyületek közül számos vegyület szintézise nem ismert, így a megbízható preparatív eljárás kidolgozása is a jelen doktori munka feladata volt. Mindezek mellett az előállított vegyületek szerkezetvizsgálata, a szerkezet és a reaktivitás közti összefüggések felderítése is a kutatási célok részét képezik.

2. Irodalmi áttekintés

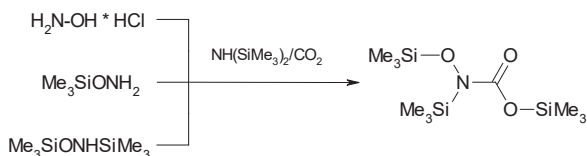
A reakciómechanizmus tekintetében az az általános elgondolás, hogy a jelenlévő szabad amin addicionálja a szénkéneget és a szilil-amin szililez⁴, ugyanakkor voltak olyan feltételezések is, hogy a reakcióban egy alacsony energiájú 4-tagú gyűrűs átmeneti állapot alakul ki, és ennek átrendeződésével jön létre a szilil-ditiokarbamidát.



2.1.2. Karbamidátsó szililezése

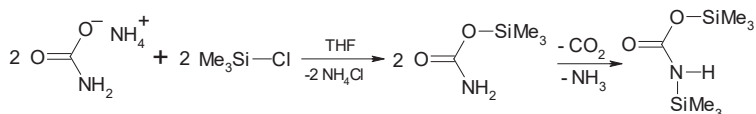
2.1.2.1. Karbamidátsó szililezése hexametil-diszilazánnal

Seludjakov és munkatársai az *N,O*-bisz-trimetilszilil-*N*-trimetilsziloxi-karbamidátot úgy állították elő, hogy a hidroxil-amin-hidrokloridot hexametil-diszilazánnal (HMDA) reagáltatták szén-dioxid bevezetése közben⁹. Ugyanehhez a vegyülethez jutottak akkor is, amikor az *O*-trimetilszilil-hidroxil-amint, illetve az *N,O*-bisz-trimetilszilil-hidroxil-amint hexametil-diszilazánnal és szén-dioxiddal reagáltatták. A reakció szélesebb körben is alkalmazható, pl. *O*-trimetilszilil-*N*-aril-karbamidátok előállítására¹⁰.

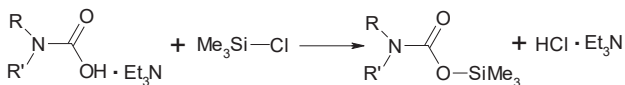
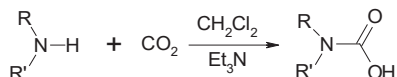


2.1.2.2. Karbamidátsó szililezése klór-szilánnal

A karbamidsav szililezsterek ammónium-karbamidátok szililezésével is előállíthatók. Így állítható elő például az ammóniából és a szén-dioxidból nyert ammónium-karbamidátból az *O*-trimetilszil-karbamidát¹¹. A vegyület termikusan nem stabil, autoszililezéssel tovább alakul az alábbi reakciósor szerint:

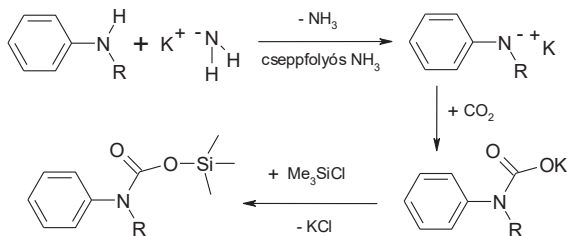


Knausz Dezső és munkatársai szintén ammónium sók szililezésével jutottak a kívánt szililkarbamidáthoz⁵. Monoalkil-aminoknál az előbb említett autoszililezéssel, mint mellékreakcióval számolni kell, a dialkilaminokból keletkező termék azonban stabil. A reakció megfelelően bázikus (főleg alifás) aminok esetében alkalmazható eredményesen.



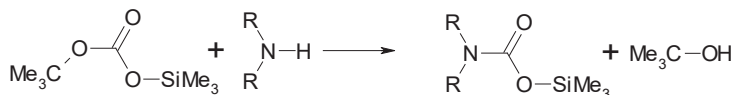
2.1.2.3. Alkálifém-karbamidátsó szililezése klór-szilánnal

Kevésbé bázikus aminok, mint például aromás heterociklusok, illetve *N*-alkil-anilinek, a szén-dioxid addíciójára nem képesek, ezeket először kálium-amiddá kell alakítani. Erre Szalay Roland és munkatársai dolgoztak ki eljárást⁶. Az *N*-aril-*N*-alkil-aminok esetében a kálium-amidátot K-amiddal való átaminálással kapjuk, míg a heteroaromás aminok esetén, mint például a pirrol, az amidát a kálium és az amin reakciójával közvetlenül nyerhető.



2.1.3. Átaminálás

Aminból és a megfelelő szililészterből is előállíthatók a karbamidsav szililészterek. Yamamoto és munkatársainak módszere a tercier-butil trimetilszilil-karbonáttól és megfelelő aminból indul ki⁷:



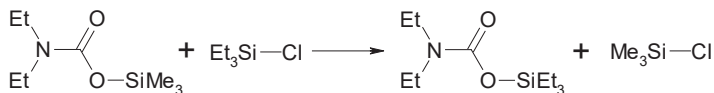
Seludjakov és munkatársai az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dietilkarbamidát reagáltatták pentil-, illetve hexil-aminnal, valamint piperidinnel, s ily módon a kívánt *O*-trimetilszilil-karbamidáthoz jutottak⁸.



Az *N,O*-bisz-trimetilszilil-*N*-trimetilsziloxi-karbamidát is hasonló módon reagál ammóniával, anilinnel, diaminokkal^{9,10}, és az allil-aminnal is¹¹. Ez a módszer csupán akkor alkalmazható eredményesen, ha a keletkező amin és a kiindulási amin között jelentős forráspont különbség van, hiszen egy egyensúly eltolásáról van szó. Feltétel továbbá, hogy a beépülő aminnak elegendően bázikusnak kell lennie, mivel a kis bázicitású aminok nem reagálnak.

2.1.4. Átszililezés

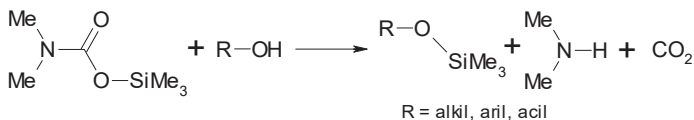
Seludjakov és munkatársai az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dietilkarbamidátot trietil-klórszilánnal, illetve dimetil-diklórszilánnal szililcsoportcserét hajtottak végre. Mivel ez is egyensúlyi folyamat⁸, az átalakulás akkor játszódik le jó termeléssel, ha a keletkező klórszilán és a kiindulási klórszilán között jelentős forráspont különbség van, s így a keletkező klórszilán kidesztillálható az elegyből.



2.2. Szililkarbamidátok reakciói

2.2.1. Protikus vegyületekkel

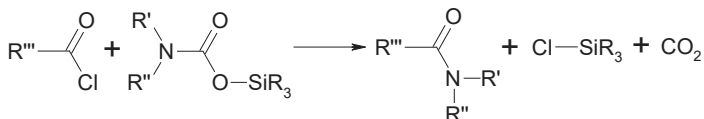
A szililkarbamidátok a protikus vegyületeket, így az alkoholokat, a fenolokat és a karbonsavakat szililezik, miközben szén-dioxid és amin képződik⁵. A keletkezett szililezett termék illékony, gázkromatográfiásan és tömegspektrometriásan vizsgálható.



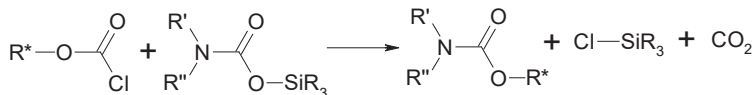
2.2.2. Karbonsavszármazékokkal

2.2.2.1. Karbonsavkloridokkal

Karbonsavkloridokkal reagáltatva az *N,N*-dialkil-szililkarbamidátokat savamidok képződnek, szén-dioxid és klórszilán kilépése mellett^{9,5}.

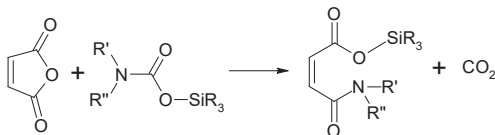


Hasonló átalakulás megy végbe a klórhangyasav észterekkel, miközben a megfelelő *N,N*-dialkil-karbamidát keletkezik¹².



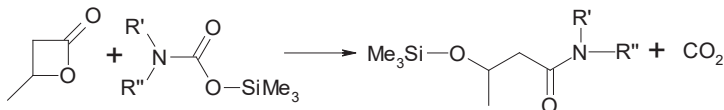
2.2.2.2. Karbonsavanhidridekkel

A karbonsavanhidridek reakciója szililkarbamidátokkal karbonsav szililésztert, savamidot és szén-dioxidot eredményez⁵.



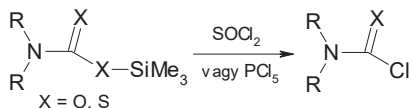
2.2.2.3. Laktonokkal

Laktonokkal a szililkarbamidátok savanhidridekkel való reakciójához hasonlóan szilileződés és amidképződés megy végbe. Például γ -butirolaktonnal az átalakulás során gyűrűfelfnyílás közben szén-dioxid és 3-sziloxi-butánsav-amid képződik¹².



2.2.3. Szervetlen savkloridokkal

Birkofer és munkatársainak tapasztalata szerint az *O*-trimetilszilil-karbamidátok és dithio analógjaik foszfor-pentakloriddal vagy tionil-kloriddal átalakíthatók igen jó termeléssel (>80%) a megfelelő karbamoil-, illetve tiokarbamoil-kloriddá¹³.



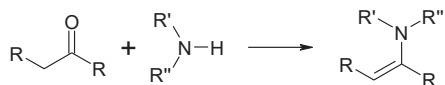
2.3. Enaminok, oximok, illetve iminek előállításának általános módszerei

A doktori munkám során a szililkarbamidátok eddig még nem vizsgált reakcióit is tanulmányoztam ketonokkal és származékaikkal, ezért áttekintem ezen vegyületek előállításának módszereit a következőkben.

2.3.1. Enaminok előállítása

2.3.1.1. Oxovegyület és amin reakciója

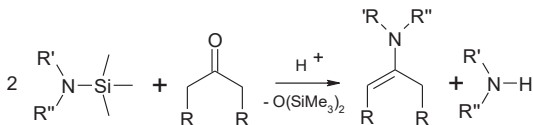
Az enaminok előállítására az egyik legrégebbi és legáltalánosabban alkalmazott eljárás az oxovegyület és a megfelelő amin magas hőmérsékleten való reakciója, ahol a keletkező víz a rendszerből azeotróp elegy formájában kidesztillál.



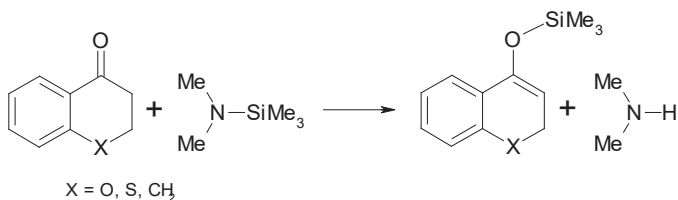
Az eljárás megvalósítható úgy is, hogy az elegyet szobahőmérsékleten molekulaszitán, vagy más vízelvonószereken (pl. CaCO₃, CaO, CaCl₂) huzamosabb ideig állni hagyjuk^{2,14}.

2.3.1.2. Szililamin és oxovegyület reakciója

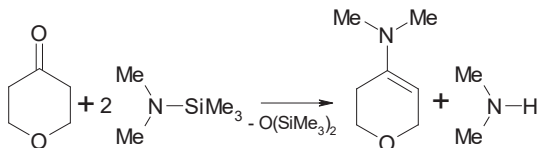
R. Comi és munkatársai szililamin és oxovegyület reakciójával, szulfonsavkatalizissal állítottak elő enaminokat¹⁵.



A fenti eljárás nem vezetett eredményre az α -tetralon származékoknál (3,4-dihidro-2H-nafalin-1-on). Az ilyen esetekben a reakcióban szilil-enol-éter keletkezett az alábbi módon¹⁶:



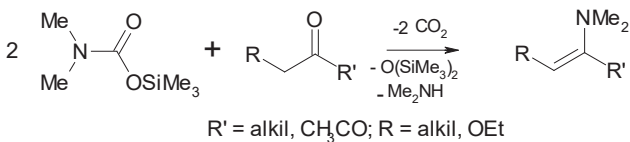
A kondenzált aromás benzolgyűrű hiányában a reakcióban a szokásos módon enaminok keletkeznek¹⁷:



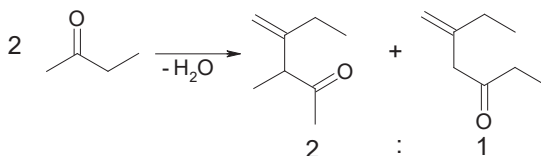
Említést érdemel, hogy a trialkil-dimetilamino-germán és trialkil-dimetilamino-sztannán a fentiekhez hasonló módon reagál^{18,19}.

2.3.1.3. *O*-trimetilszilil-*N,N*-dialkilkarbamidátok reakciója ketonokkal

A megfelelő *O*-trimetilszilil-*N,N*-dialkil-karbamidátok és keton reakciójával jó termeléssel enaminhoz juthatunk. A reakció oldatfázisban, a legtöbb esetben szobahőmérsékleten végrehajtható, így az illékony aminokból származtatható enaminok is könnyen előállíthatók²⁰.



Ezen reakció nem alkalmazható aldehidek és metil-ke-tonok esetében, mert egy aldolkonenzációs mellékreakció zajlik le és nem keletkezik a várt enamin.



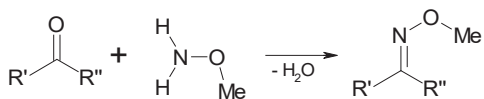
2.3.1.4. Fémvegyületek segítségével

Enaminok előállítása történhet oxovegyület és amin reakciójával titán-tetraklorid, mint vízelvonószert segítségével benzolos közegben²¹. Az előzőhöz hasonló módon reagálnak a titán, az antimon, az arzén és a foszfor dimetilamidjai is^{21,22}.

2.3.2. Alkoximok előállítása²³

2.3.2.1. Alkoxi-amin és keton reakciója

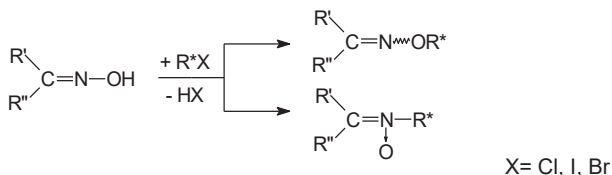
A legegyszerűbb alkoxim előállítási mód az, amikor az alkoxi-amin közvetlenül reagál a megfelelő ketonnal víz kilépése közben²⁴.



A reakció az iminekhez hasonló mechanizmus szerint megy végbe.

2.3.2.2. Hidroximok alkilezése

Hidroximok alkilezésével is előállíthatók alkoximok, azonban a reakcióban gyakran nitron képződik nemkívánatos melléktermékként. A nitronképződést befolyásolják a szterikus tényezők, így Z izomer esetén gyakrabban képződik nitron, míg E izomer esetén inkább oxim keletkezik. Ezen kívül az oldószer és a támadó ágens anyagi minősége is szerepet játszik, valamint katalizátor hozzáadására is változhat a termékek aránya.

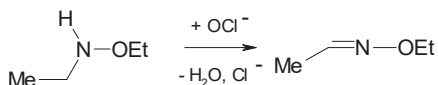


2.3.2.3. Oximát anion alkilezése alkil-halogeniddel

Oximát-anion (pl. kálium- vagy nátrium-só) és alkilezőszerek reakciójában az alkoxim mellett mindig keletkezik nitron. A fenti nem kívánt mellékreakció elkerülhető, ha a reakcióelegyben közvetlenül az ezüst-oximot, vagy az ezüst-oxid és a hidroxim elegyét alkilezzük alkil-jodiddal²⁵.

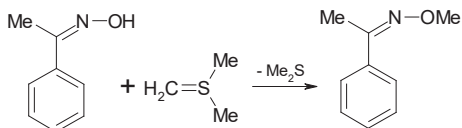
2.3.2.4. Alkil-alkoxi-amin oxidációja

Alkil-alkoxi-amin hipoklorittal való oxidációjával szintén alkoxim jön létre az alábbiak szerint²⁶:



2.3.2.5. Egyéb módszerek

A fentiekén kívül még számos reakció vezet alkoksimok keletkezéséhez. Metoximok úgy is képződnek, hogy a megfelelő hidroximot dimetil-szulfónium-metiliddel²⁷, vagy iminiumsóval reagáltatjuk²⁸.



Alkoholokból kiindulva is alkoksimokhoz juthatunk, ha trifenil-foszfin és azodikarbonsav-dietilésztert alkalmazunk együttesen katalizátorként²⁹.

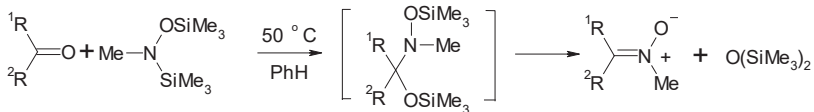
Dialkil-szulfáttal vagy diazo-alkánnal is alkoksimok keletkeznek, de az alkilezési reakciókhoz hasonlóan itt is jelentős mértékű nitronképződés tapasztalható^{30, 31}.

Az oxiránok is reagálnak hidroximokkal a gyűrű felnyílása közben³².

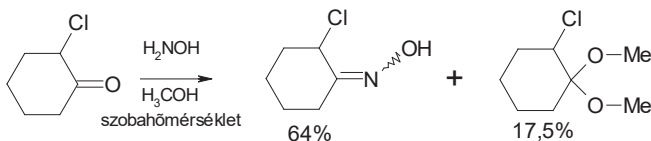


2.3.2.6. Oximképződésnél fellépő mellékreakciók

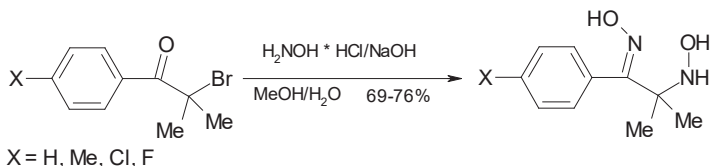
A hidroximok alkilezése során fellépő nitronképződés szilíciumorganikus vegyületek segítségével is bekövetkezhet. Oxovegyület és *N*-metil-*N*,*O*-bisz-(trimetilszilil)-hidroxilamin reakciójával jó termeléssel nitron képződik (62-98%)³³.



További mellékreakciók is felléphetnek. Néhány aromás aldehidnél megfigyelték, hogy a hidroxilaminnal való oximeképződés mellett az oldószerként használt metil-alkohol az oxocsoporttal dimetil-acetál képződése közben reagál. Az átalakulás mértéke akár 60-70%-os is lehet³⁴. Hasonló melléktermékeket figyeltek meg α -klórozott gyűrűs ketonoknál is³⁵:



Az α -halogénezett ketonoknál gyakran egy másik nem kívánt átalakulás is végbemegy. Bizonyos körülmények között az oximeképződés mellett a halogénatom szubsztitúciója is bekövetkezik és az így keletkezett vegyület a fő termék^{36,37}.

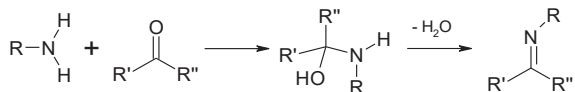


2.3.3. Iminek előállítása oxovegyületekből³⁸

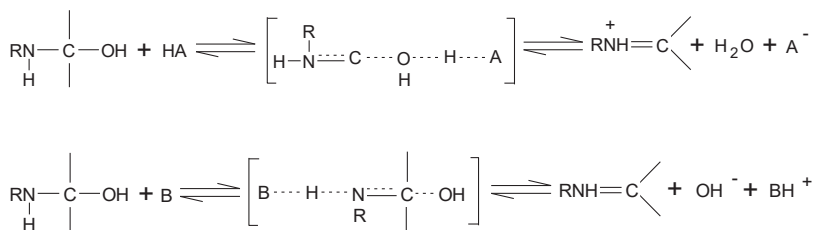
Az iminek előállítását H. Schiff már 1864-ben közölte a Liebigs Annalen-ben³⁹, s azóta számos eljárás vált ismertté. Az alábbiakban csak az oxovegyületekből kiinduló fontosabb módszereket ismertetem röviden, valamint a szilíciumorganikus vegyületek szerepét az iminek előállításában.

2.3.3.1. Oxovegyület reakciója primer aminnal

A legegyszerűbb az oxovegyületek primer aminokkal való közvetlen átalakítása. A reakciókban először aminoalkohol képződik, amelyől vízkilépéssel keletkezik a kívánt imin.



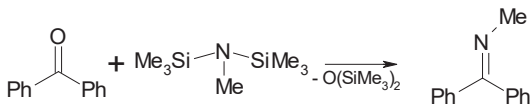
A víz eltávolítására leggyakrabban azeotróp desztillációt alkalmaznak, benzolban, illetve toluolban forralják az elegyet. Vízelvonószerként alkalmazható még molekulaszita, vízmentes kálium-fluorid, magnézium-szulfát, illetve kalcium-oxid is. A sebességhatározó lépés általában a vízkilépés, amely mind savval, mind bázissal katalizálható⁴⁰.



Speciális esetekben, ha a keletkező *N,O*-acetál stabil (például hexahalogénezett aceton esetében), az acetálból való vízkilépés trifluor-ecetsav-anhidriddel váltható ki⁴¹. Az iminek előállítása egyre nehezebbé válik, ha aldehidek helyett ketonokból, illetve alifás aminok helyett aromás aminokból indulunk ki. A több aromás csoportot tartalmazó iminek előállításához Lewis-sav katalizátort kell alkalmazni (TiCl₄, Bu₃SnCl₂)^{42,43}.

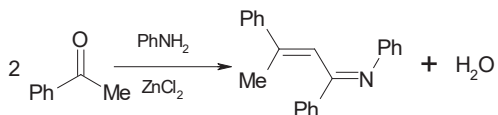
Vízelvonószerként szilíciumorganikus vegyületek is alkalmazhatók. Az *N*-metil-hexametil-diszilazán, illetve az *N*-szilil-anilin is reagál az oxovegyületekkel, cink-klorid katalizátor jelenlétében a megfelelő imin képződik⁴⁴.

Amennyiben a cink-klorid helyett fém cink-kadmium porkeveréket alkalmazunk katalizátorként, még az aromás aminokból és a benzofenonból is jó termeléssel iminekhez juthatunk.



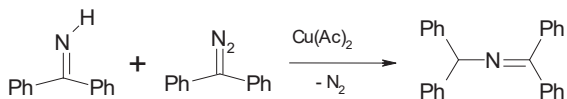
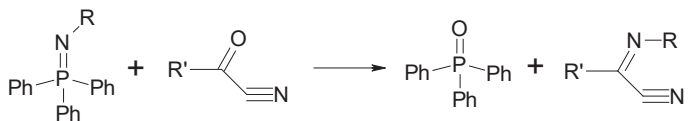
2.3.3.2. Iminek előállítása fémorganikus vegyületekkel

Eisch és munkatársai az aromás iminek előállítására az etil-alumínium-klorid (EtAlCl_2) alkalmazását javasolták. Ennek a reagensnek az alkalmazásával elkerülhető a savkatalízis és cink-klorid egyidejű alkalmazásakor tapasztalt mellékreakció⁴⁵.



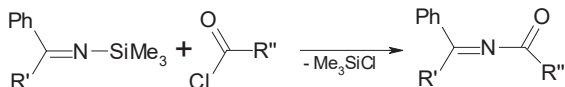
2.3.3.3. Szintézis más iminekből, imino-foszforánokból

Az iminek előállítására más iminek, ill. imino-foszforánok is alkalmazhatók^{46,47}.

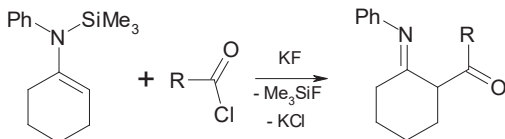


2.3.3.4. Szilíciumorganikus vegyületek alkalmazása

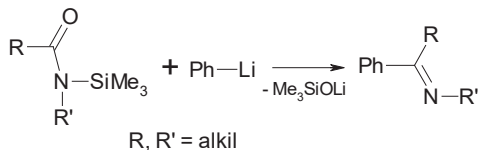
Bizonyos iminek előállítására szilíciumorganikus vegyületek is alkalmazhatók. Szilil-iminekből klórhangyasav észterekkel, illetve savkloridokkal 70-90%-os termeléssel a megfelelő iminekhez juthatunk⁴⁸.



Szilil-enaminokból savkloridok segítségével acilezett imineket kapunk⁴⁹.



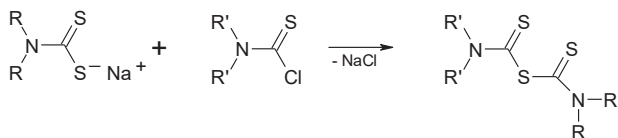
N-szilil-szénsav amidokból aril-lítium reagenssel aril-iminek állíthatók elő⁵⁰.



2.4. Karbaminsavanhidridek előállítása és reakciói⁵¹

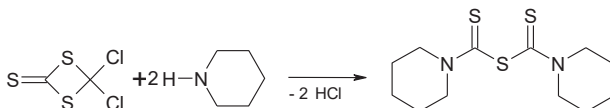
2.4.1. Tiurám-monoszulfidok

Az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dialkil-ditiokarbamidát nátriumsója és az *N,N*-dimetil-tiokarbamoil klorid átalakulásával a megfelelő bisz-(amino-tiokarbonil)-szulfán keletkezik (tiurám-monoszulfid).



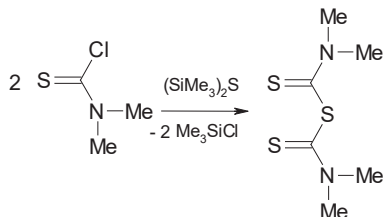
Ezek a vegyületek a nátrium-ditiokarbamátból metil-izotiocianáttal⁵², illetve tiokarbamoil-tiocianáttal is előállíthatók⁵³. Ez utóbbi nemcsak a nátriumsóval, hanem magával a ditiokarbamidssavval is reagál.

A 4,4-diklór-1,3-ditietán-2-tion gyűrű felnyílása közben piperidinnel az alábbi egyenlet szerinti átalakulásban vesz részt⁵⁴.



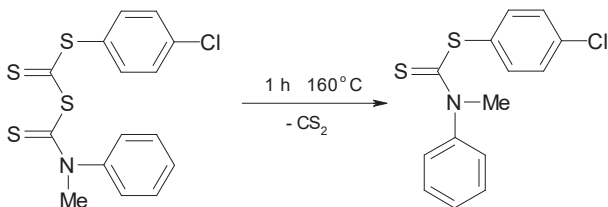
A fentiek szerint reagál a 4,4-diklór-1,3-ditietán-2-on is.

A tiurám-monoszulfid előállítható a hexametil-disziltián és a tiokarbamoil-klorid reakciójával is⁵⁵.

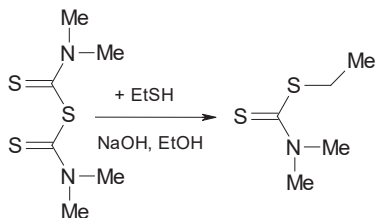


Hasonló módon reagál a karbamoil-klorid is, miközben a megfelelő bisz-(aminokarbonil)-szulfán keletkezik.

A ditiokarbamidssav és a tritoszénsav vegyes származékának reakciót megvizsgálva megállapítható, hogy termikusan instabil vegyületek, magas hőmérsékleten szén-diszulfid kihaladása közben a megfelelő ditiokarbamidáttá alakul át⁵⁶.



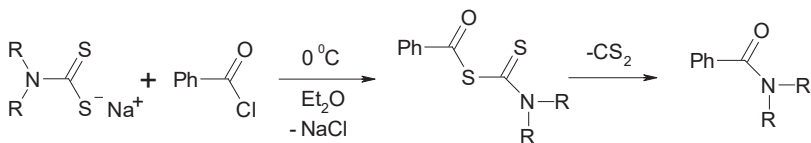
A bisz-[dimetilamino-tiokarbonil]-szulfánok (tiurám-monoszulfid) lúgos közegben tiolokkal reagálva szintén a megfelelő ditiokarbamidáttá alakulnak át⁵⁷.



A tiurám-monoszulfidok átalakíthatók lítiumorganikus vegyületekkel tioamidokká⁵⁸.

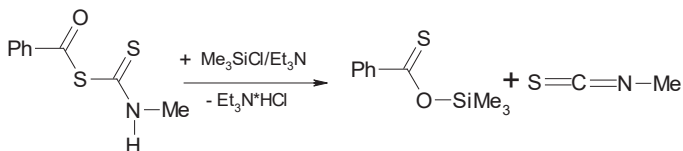
2.4.2. Vegyes karbamidsav-karbonsav anhidridek előállítása

A ditiokarbamidsav nátrium-sója készségesen reagál savkloridokkal, miközben vegyes anhidridek keletkeznek^{59,60}. A termékek melegítés hatására szénkéneg vesztés közben a megfelelő savamiddá alakulnak.



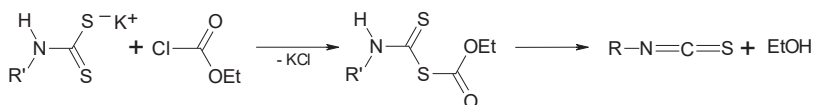
Hasonló módon reagál a ditiokarbamidsav nátriumsója a dimetiltiokarbamoil-kloriddal⁶¹.

A fenti vegyes anhidridek monoalkil származékai trimetil-klórszilánnal reagálva tiokarbonsav-*O*-trimetilszilil-észterré alakulnak át, eközben alkil-izocianát is keletkezik⁶².



A csupán oxigént tartalmazó karbamidsav vegyes anhidridek még kevésbé stabilak, szén-dioxid vesztes közben savamiddá alakulnak. Olyan vegyület sem ismert, amiben egy karbamoil és egy tiokarbamoil csoport oxigénen keresztül kapcsolódik egymáshoz, ellenben ha kénhid köti össze azokat, a keletkező vegyület hidrolízisre kevésbé érzékeny, akár vizes etanolból is átkristályosítható. Nukleofil reagensekkel, főleg aminokkal azonban reakcióba lépnek.

A rokon vegyületeknek tekinthető (ditio)karbamidsav-szénsav vegyes anhidridek szintén régóta ismertek. Az előállításukra leginkább a klórhangyasav-etilészter reakcióját használják a megfelelő karbamidattal, illetve ditiokarbamidattal^{63,64}. A ditiokarbamidátot aminból és szén-diszulfidból lúgos közegben in situ is előállíthatjuk, azonban a keletkező etoxi-karbonil-ditiokarbamidát lúg hatására az *N*-monoszubsztituált származékok esetében izotiocanattá bomlik^{65,66}:



Az *N*-diszubsztituált származékok viszonylag stabil vegyületek, fungicid hatásuk miatt a vegyületcsalád némely tagját növényvédőszerként is használják.

A xantátokból és karbamoil-kloridból keletkező vegyes anhidridek instabil vegyületek, csak átmenetileg léteznek⁶⁷.

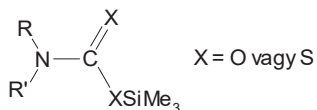
3. Kísérleti rész

3.1. Kísérletek áttekintése

Az alábbiakban foglalom össze az általam elvégzett kísérleteket.

3.1.1. Az előállított karbamidsav szililészterek

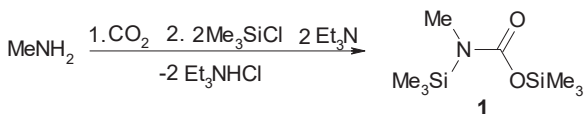
A kísérletekhez szükséges szililkarbamidátokat Knausz Dezső és munkatársai által kidolgozott eljárás segítségével⁵ állítottam elő közepes, illetve jó hozammal.



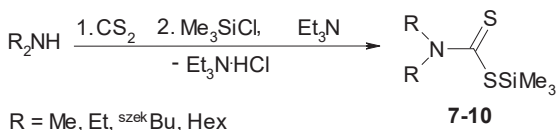
vegyü- let	X	R	R'	termelés %	Fp. °C / 1,5 mbar	¹³ C-NMR δ (C=X) / ppm	IR ν (C=X) / cm ⁻¹
1	O	Me	SiMe ₃	65	44-45	157,8	1693
2	O	Ph	SiMe ₃	42	bomlás(~80) —	153,6	1670
3	O	MeO	SiMe ₃	60	55-57	—	1717
4	O	Me	Me	80	28	155,0	1682
5	O	Et	Et	82	36	154,2	1676
6	O	(CH ₂) ₄		77	78-79	153,8	1684
7	S	Me	Me	52	98-100	—	—
8	S	Et	Et	54	105-107	191.1	1243, 1466
9	S	szek-Bu	szek-Bu	50	124-126	194,6	—
10	S	Hex	Hex	46	158-160	191,5	—

Ez az eljárás⁵ alkalmas volt a megfelelő aminből kiindulva a kísérletekhez szükséges szililkarbamidátok előállítására, így jutottam az **1**, **3-6** vegyületekhez 60-82% között változó hozammal.

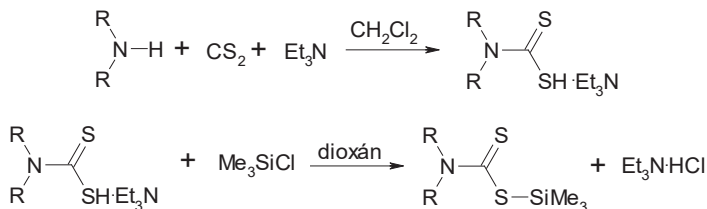
Az *N,O*-bisz(trimetilszilil)-*N*-metilkarbamidát esetén metil-aminból indultam ki és kétszeres mennyiségben alkalmaztam a trimetil-klórszilánt a szililezéshez.



Szilil-ditiokarbamidátok előállítására is alkalmazható volt az eljárás, ezen módszer segítségével állítottam elő a **7-10** vegyületeket.

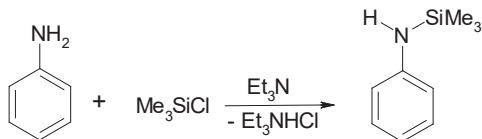


A szilil-ditiokarbamidátok esetében, az irodalomban tapasztaltakkal összhangban⁷¹ én is megfigyeltem, hogy rendkívül fontos szerepe van az oldószer polaritásának a reakcióban. Ha a diklór-metánt alkalmaztam oldószerként, a reakció első lépésében keletkező ammónium-só kivált, amely kis hajlandóságot mutatott a szilileződésre, ezzel szemben dioxánban a várt termék keletkezett.

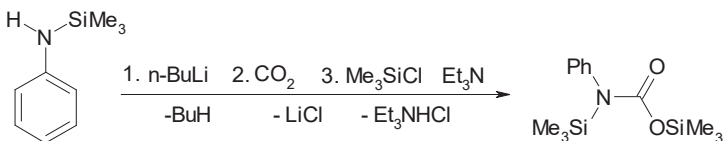


A fenti eljárás nem volt alkalmazható a kevésbé bázikus anilinnél az *N,O*-bisz(trimetilszilil)-*N*-fenil-karbamidát (**2**) előállítására, ezért az alábbiak szerint jártam el. Az

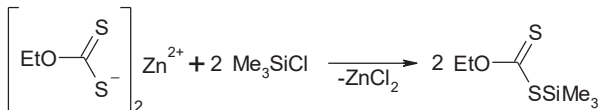
első lépésben az anilint ekvivalens mennyiségű trimetil-klórszilánnal szilileztem. Mivel az átalakulás nem volt teljes, és a keletkezett szilil-anilint nem lehetett desztillációval elválasztani az anilintól (a kis forráspontkülönbség miatt), ezért ezzel a reakcióeleggyel folytattam tovább a munkát.



A második lépésben a szilil-anilinen lévő proton leszakításához *n*-butil-lítiumot alkalmaztam, majd szén-dioxidot nyeltem el a reakcióeleggyben, és trimetil-klórszilánnal szilileztem.

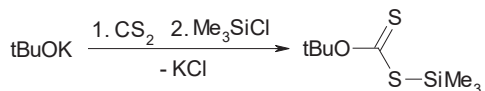


Kísérletet tettem szilil-xantátok és tioszénsav-észterek szililezett származékainak előállítására is a célból, hogy megvizsgáljam a reakcióikat a szilil-karbamidátoknál, illetve a szilil-ditiokarbamidátoknál korábban használt reagensekkel. Az ionos átmenetifém-xantátok (ROCS₂M, M = fém) szobahőmérsékleten stabilis vegyületek. Különböző ionos xantátokat (cink-etil-xantát, kálium-etil-xantát, kadmium-etil-xantát, kálium-propil-xantát, etil-xantát-ammonium sója) szilileztem trimetil-klórszilánnal.

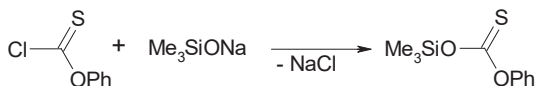


A gázkromatográfias vizsgálat során nem tapasztaltam a szilil-xantátok keletkezését. Megkísérleltem a szilil-xantátok előállítását preparatív méretben is. A *tert*-butoxi-kálium

tetrahydrofurános oldatához szén-diszulfidot csepegtettem, majd trimetil-klórszilánal szilileztem.



Kísérletet tettem tioszénsav-észter szililezett származékának előállítására is. A tioklórhangya-sav-*O*-fenilészter diklór-metános oldatához lassan nátrium-trimetil-szilanolát éteres oldatát adtam.



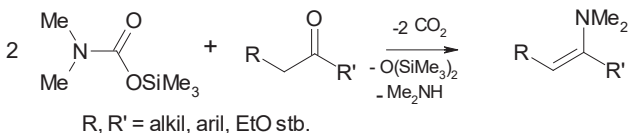
A reakcióelegyek gázkromatográfiás vizsgálata során az ionos-xantátok szililezéséhez hasonlóan nem tapasztaltam a szilil-xantátok és a rokon vegyületcsalád keletkezését sem, annak ellenére, hogy a reakcióelegyek színe a reakcióidő előrehaladtával sötétedett és jellegzetes intenzív merkaptánokhoz hasonló szagot lehetett érezni. Valószínű, hogy a szintetizálendő vegyületek, ha képződtek is a reakció során, termikus instabilitásuknak köszönhetően nem csak a gázkromatográf injektorában, de már az elegy feldolgozása során elbomlottak, emiatt a vegyületcsalád reakcióit sem tudtam tanulmányozni.

3.1.2. Szililkarbamidátok reakciói

Protikus hidrogént tartalmazó vegyületeken kívül a szililkarbamidátok klórhangyasav észterekkel, karbonsav anhidridekkel⁵ és a laktonokkal¹² is reagálnak, a következőkben a különböző szililkarbamidátok oxovegyületekkel végzett reakcióit tekintem át.

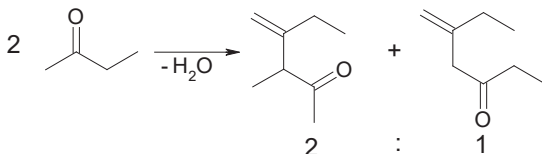
3.1.2.1. Enaminokkal végzett vizsgálatok

Korábban tanulmányoztam az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidát (4) reakcióját oxovegyületekkel²⁰. A reakcióban *N,N*-dialkil enaminok keletkeztek, ez az eljárás igen jól alkalmazható ciklikus ketonok és aldehidek esetén.

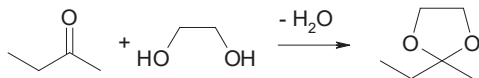


Az enamin-képződés formálisan vízkilépéssel járó reakció, aminél a fenti reagens a vízelvonószert és az aminorrás is egyben.

A fenti reakció nem alkalmas metil-ketonokból és aldehidekből enaminok előállítására a reaktív láncvégi oxo-csoport miatt. Ezekben az esetekben egy aldolkondenzációs reakció megy végbe. Példaként említhető a 2-butanon, a reakcióban az alábbi két termék keletkezik 2:1 arányban.



Jelen munka keretében lehetőséget kerestem arra, hogy a fentebb említett reagens segítségével aldehidekből és metil-ketonokból is enaminokat állítsak elő úgy, hogy az aldolkondenzációs reakció ne menjen végbe. A reaktivitás csökkentése céljából az oxovegyületeket dioxolán formájában védtem ki etilén-glikol, illetve propilén-glikol segítségével, cirkónium-tetraklorid katalizátor alkalmazásával¹⁶⁸.

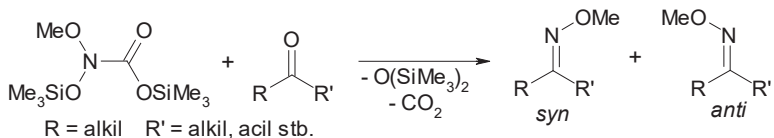


Várakozásom szerint az így maszkírozott ketonok az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidattal (**4**) reakcióba lépve enaminná alakulnak, a reakciókban azonban sem enaminek keletkezését, sem egyéb átalakulást nem tapasztaltam.

A továbbiakban folytattam a kondenzációs reakciók tanulmányozását. Megvizsgáltam, hogy a megfelelő szerkezetű reagenst alkalmazva, előállítható-e ketonokból és aldehidekből a megfelelő oxim, illetve imin.


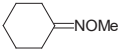

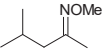

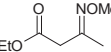

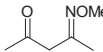
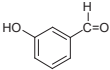
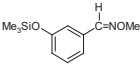
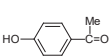
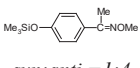

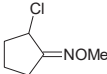


3.1.2.2. Metoximok előállítása

Az *N,O*-bisz-trimetilszilil-*N*-metoxi-karbamidát (**3**) és az oxovegyületek reakciójában, trifluor-ecetsav katalizátor jelenlétében, *O*-metil-oximok *syn* és *anti* izomerelegyhez jutottam 50-92% közötti termeléssel.



Protikus hidrogént tartalmazó vegyületeknél (alkoholok, fenolok, karbonsavak) a hidroxil-csoport szilileződése is megtörténik.

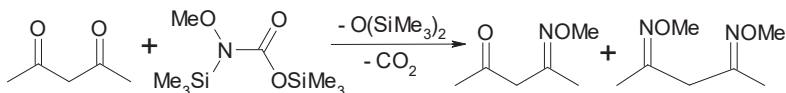
Az eljárás előnye, hogy a reakciók enyhe körülmények között hajthatók végre, oldószer alkalmazása nélkül, a folyékony halmazállapotú kiindulási anyagok összeöntésével. Ezen reakciók során az irodalomban leírt mellékreakciók, mint a nitronképződés²³ az α -helyzetű halogénatom szubsztitúciója a gyűrűs ketonoknál,^{36,37} vagy az oldószerként leggyakrabban használt metanol beépülése és dimetil-acetállá alakulása,^{34,35} nem történik meg. A reakciókban trifluor-ecetsav (TFA) katalizátort alkalmaztam általában 1:50, a nagy térigényű csoportot tartalmazó és aromás oxovegyületek esetében 1:10 molarányban.

reak- ció	kiindulási vegylet	TFA / reak- táns arány	termé- lés %	termék, <i>syn:anti</i> arány	Fp. °C / 1,5 mbar	¹³ C-NMR δ (C=N) / ppm	IR ν (C=N) / cm ⁻¹
I		1:50	92	 <i>syn:anti</i> = —	42-44	160,1	1640
II		1:10	50	 <i>syn:anti</i> = 2:5	130-132 légkörön	156,6, 157,1	1633
III		1:50	72	 <i>syn:anti</i> = 1:1	52-54	151,4, 150,4	1633
IV		1:50	termék- elegy —	 <i>syn:anti</i> = 45:55	42-44	153,0, 153,7	1635
V		1:50	82	 <i>syn:anti</i> = 1:4	78-80	155,6	1605
VI		1:10	62	 <i>syn:anti</i> = 1:4	84-86	152,5	1601
VII		1:50	78	 <i>syn:anti</i> = 1:1	—	—	1636
VIII		1:50	87	 <i>syn:anti</i> = 45:55	52-54	157,4, 156,3	1637

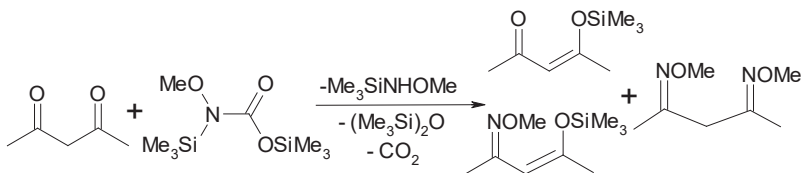
A I, II és V számú reakció esetében a várt oximokat kaptam. Acetecetészternél (III) csupán az keto-csoport alakult át. Protikus hidrogént tartalmazó vegyületeknél, így a V és VI reakcióban a hidroxil-csoport szilileződése is megtörtént. A klóratomot tartalmazó VII és

VIII kísérlet esetében az α -helyzetű halogénatom szubsztitúciója nem ment végbe, a várt *O*-metil-oxim keletkezett. A nagy térigényű csoportot tartalmazó **II**, valamint az aromás oxovegyületek **VI** esetében a kitermelés kisebb mértékű volt (50-70 %), kivételt képez a **V** a nagyobb reakciókészségű aldehid csoport miatt. Az előbb felsorolt eseteken kívül a kitermelés 82-92%-os volt.

Az acetilacetont és az *N,O*-bisz-trimetilszilil-*N*-metoxi-karbamidát (**3**) reakciója összetett reakcióelegyet eredményezett. Ha az acetilacetont 1:1 mólarányban reagáltattam a **3** vegyülettel, akkor egy termékelegyhez jutottam, amely a monoximot és a dioximot tartalmazta.

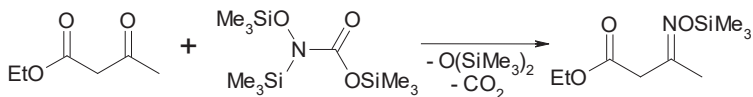


Ha az anyagmenyiségarány 1:2 volt, akkor három termék elegyét kaptam, amely tartalmazta a dioximot, a monoxim és szilil-enol-éter vegyes származékát, valamint a szilil-enol-étert.



Megvizsgáltam, hogy a szilil-enol-éternek lehet-e szerepe az oximképződésben, ezért acetilacetontól és hexametildiszilazán segítségével előállítottam a szilil-enol-étert, majd reagáltattam a **3**-mal. A reakcióban nem keletkezett sem *O*-metil-oxim, sem a szililezett származéka, ezért megállapítható, hogy az oximképződés nem a szilil-enol-éteren keresztül megy végbe.

A megfelelő reagens alkalmazásával (*N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-sziloxikarbamát) 78%-os termeléssel sikerült előállítanom az acetecetészter trimetilszilil-oximját, ahol a *syn-anti* izomer arány 1:1 volt.

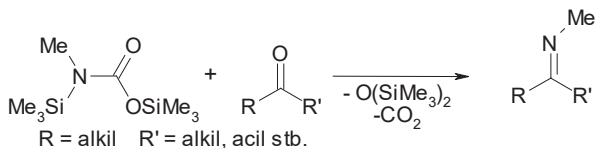


Néhány esetben gázkromatográfiás előkísérletet végeztem a következő eredményekkel: acetofenon esetében a várt *O*-metil-oxim keletkezett, acetonil-acetonnál mindkét oxocsoport oximálódott, α -keto-glutársav esetén összetett termékelegy keletkezett (négy termék jelent meg a kromatogramon) és 1-tetralonnál nem történt átalakulás. Ezeket preparatív méretben nem állítottam elő, mert a termékek az irodalomban leírt ismert anyagok, valamint az átalakulás kismértékű volt, vagy összetett termékelegyhez jutottam.


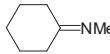

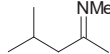

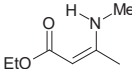

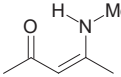

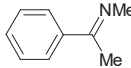
Az eljárás előnye, hogy a reakciók enyhe körülmények között hajthatók végre, oldószer alkalmazása nélkül, a folyékony halmazállapotú kiindulási anyagok összeöntésével. Ezen reakciók során az irodalomban leírt mellékreakciók, mint a nitronképződés²³ az α -helyzetű halogénatom szubsztitúciója a gyűrűs ketonoknál,^{36,37} vagy az oldószerként leggyakrabban használt metanol beépülése és dimetil-acetállá alakulása^{34,35} nem történik meg. A reakciókban trifluor-ecetsav katalizátort alkalmaztam általában 1:50, nagy térigényű csoportok és aromás oxovegyületek esetében 1:10 molarányban.

3.1.2.3. Iminek előállítása

A továbbiakban megpróbáltam kiterjeszteni a kondenzációs reakciók hatókörét és megkísértem a fenti reakció alkalmazásával iminet előállítani, a metoximoknál ismertetett módon, trifluor-ecetsav (TFA) katalizátor jelenlétében. Az aromás és nagy térigényű csoportot tartalmazó oxovegyületeknél a reakciót 50 °C-on hajtottam végre. Az *N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metilkarbamidattal (1) végzett kísérletek során *N*-metil-iminekhez jutottam.



Az oximoknál tapasztaltakkal összehasonlítva az imineknél az átalakulás mértéke kisebbnek adódott. Ez az eljárás preparatív szempontból nem rendelkezik jelentős előnyökkel a más imin előállítás módszerekhez képest. Sok esetben a termék forráspontja csak kis mértékben tér el a kiindulási oxovegyülettől, így desztillációval nem lehet elválasztani egymástól a reaktnst és a terméket.

reak- ció	kiindulási vegylet	TFA / reak- táns arány	terme- lés %	termék	Fp. °C / 1,5 mbar	¹³ C-NMR δ (C=N) / ppm	IR ν (C=N) / cm ⁻¹
Ia		1:10	43		—	—	1640
IIa		1:10	19		39-41	—	1652
IIIa		1:50	43		52-54	162,8	1608
IVa		1:50	50		42-44	164,1	1575
VIa		1:10	12		—	—	—

Acetilacetonnál (IVa) csupán csak az egyik oxocsoport alakult át iminné (50%), acetecetészternél (IIIa) a várákozásnak megfelelően csak az oxocsoporton ment végbe az átalakulás (43%). Metil-izobutil-eton (IIa) esetében valószínű, hogy a nagy tégigényű csoport miatt az átalakulás kismértékű volt (19%). A termék és a kiindulási keton forráspontja

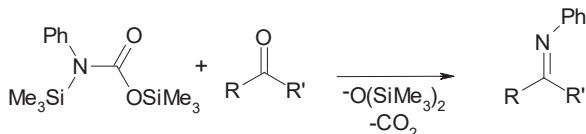
olyan közel van egymáshoz, hogy ezeket többszöri desztillációval sem sikerült elválasztani egymástól.

A **IIIa** és **IVa** esetében az NMR vizsgálatok alapján a termék molekulán belüli átrendeződése következtében nem imin, hanem enamín formában van jelen.

Gázkromatográfiásan vizsgáltam a ciklohexanon (**Ia**), illetve az acetofenon (**VIa**) reakcióját az *N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metilkarbamidattal (**1**). Mindkét esetben a megfelelő *N*-metil-imin keletkezett, míg a propionaldehiddel végzett kísérletben nem történt átalakulás.

Az aromás oxovegyületekből, valamint aromás aminosokból az iminek előállítása preparatív szempontból igen nehéz, illetve minél több aromás csoport található a vegyületben, annál nehezebb az előállítás. Az **Va** esetben az előkísérletek alapján olyan kismértékű volt az átalakulás, hogy preparatív méretben nem hajtottam végre a reakciót.

Reméltem, hogy ezekben az esetekben a megfelelő szililkarbamidát reagens (**2**) alkalmazásával, jó termeléssel *N*-fenil-iminekhez juthatok. Az *N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-fenilkarbamidattal (**2**) gázkromatográfiás előkísérleteket végeztem.



A keletkezett termékeket GC-MS segítségével azonosítottam és gázkromatográfiásan határoztam meg az átalakulás mértékét a következő esetekben: acetofenon, acetecetészter, benzofenon és acetylaceton. A felsorolt esetekben kimutatható volt a várt termék, de az átalakulás preparatív szempontból rendkívül kis mértékűnek bizonyult (3-9%).

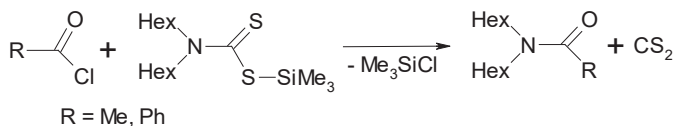
3.1.3. Szililditiokarbamidátok reakciói

Bár a szililkarbamidátok reakcióit különböző nukleofil ágensekkel korábban már tanulmányozták, terveim között szerepelt az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dialkilditio-karbamidát reaktivitásának a vizsgálata hasonló nukleofil reagensekkel szemben (savanhidridek, laktonok, oxovegyületek). A szililkarbamidátok esetében az említett átalakulások mindegyike

szén-dioxid kihasadása közben megy végbe, így a ditiokarbamidátoknál a hasonló reakciókban szénkéneg kihasadása is bekövetkezhet. Az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilditio-karbamidátot (7) és az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dietilditio-karbamidátot (8) reagáltattam ciklohexanonnal, acetecetészterrel, maleinsavanhidriddel és γ -butirolaktonnal, de minden esetben összetett reakcióelegyhez jutottam, tehát az átalakulások nem vezettek egyértelmű termékhez.

Ismert volt korábbról,^{5,9} hogy a szililkarbamidátok reakcióba lépnek a karbonsav-kloridokkal, miközben szén-dioxid szabadul fel és klórszilán lép ki. A szilil-ditiokarbamidátok ezen reakcióit nem vizsgálták még, ezért kiterjesztettem a kutatásaimat ebbe az irányba is.

Megvizsgáltam az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dihexilditio-karbamidát (10) reakcióját acetyl-, illetve benzoyl-kloriddal. A reakcióban *N,N*-dihexil-acetamid, illetve benzamid keletkezett.



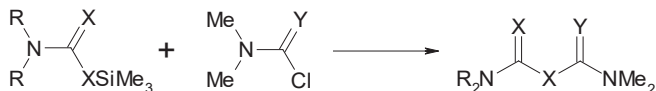
Kísérleteimből kiderült, hogy az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dialkilditio-karbamidátok és karbonsav-kloridok reakciói egyértelmű termékekhez vezettek. A reakcióban savamid keletkezett klórszilán kilépése és szén-diszulfid kihasadása mellett, ami teljes összhangban van a szililkarbamidátoknál tapasztaltakkal.

A továbbiakban tanulmányoztam a szilil-ditiokarbamidátok reakcióját az *N,N*-dimetil-karbamoil-, illetve tiokarbamoil-kloriddal, mivel ilyen típusú savkloridokkal még nem végeztek kísérleteket, valamint kiterjesztettem a kutatásaimat a szililkarbamidátok körére is.

3.1.4. Szililkarbamidsav és –ditiokarbamidsav anhidridek

3.1.4.1. Előállítások

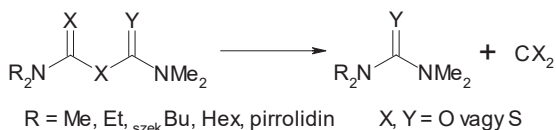
Ezen reakciókban vegyes anhidridekhez jutottam, amelyek színe a színtelentől a sárgán keresztül a sötétbarnaig változott, többségük sűrűn folyó olaj volt. A reakciókat általában diklórmetános oldatban hajtottam végre, szobahőmérsékleten vagy enyhe melegítéssel (kb. 50 °C). Az előállított anhidridek termikus stabilitása igen széles tartományt fog át, amíg a stabilabbak reakcióit gázkromatográffal is kényelmesen lehetett követni, addig a hőre érzékenyebbeknél számottevő bomlást tapasztaltam a kromatográf injektorában, illetve az oszlopon. Ezen tapasztalat alapvetően meghatározta a feldolgozás módját: míg a legstabilabb származékokat vákuumdesztillációval különítettem el, addig a kevésbé stabilak esetében szobahőmérsékleten végrehajtott vákuumbepárlást alkalmaztam, melynek eredményeként a terméket desztillációs maradékként kaptam meg. A legtöbb esetben megfigyeltem a vegyes anhidrid különböző mértékű bomlását. A vegyületeket megbízhatóan a szén-NMR spektrumok alapján azonosítottam.



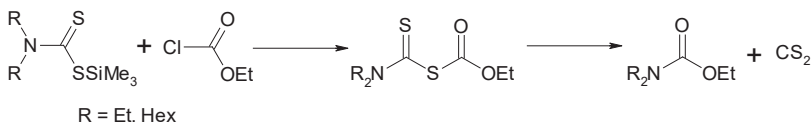
	R	X	Y	Op. / °C	¹³ C-NMR δ / ppm		IR ν / cm ⁻¹
					C=X	C=Y	
IX	Me	S	O	—	189,7	158,1	1739, 1372, 1252
X	Et	S	O	38	185,4	162,2	1673, 1253 1356
XI	Et	S	S	Fp. 52 °C / 1,5 mbar	186,5	186,6	1491, 1270
XII	^{szek} Bu	S	O	—	187,2	163,5	1678, 1358
XIII	Hex	S	O	46	180,6	165,6	1683, 1361
XIV	Me	O	O	—	165,6	165,6	1680, 1744
XV	Me	O	S	98C	168,3	184,4	1623, 1260, 1386
XVI	Et	O	S	—	168,2	184,6	1646, 1269
XVII	R ₂ = (CH ₂) ₄	O	S	—	163,5	185,0	1612, 1522

A IX, XII, XVI és XVII reakció esetében az átalakulás kismértékű volt, míg a X-nél kvantitatíve végbement. A IX, XII, XIII, XIV és XV reakció termékéhez desztillációs maradékként jutottam. Szinte mindegyik anhidridnél megfigyelhető volt a kisebb-nagyobb mértékű bomlás, amely akár magától, az állás során is végbement, vagy a feldolgozás során a hőmérséklet emelkedés hatására nagyobb mértékűvé vált. A XIV reakcióban keletkező anhidrid termikus stabilitása rendkívül kicsi, míg a XI-é olyan nagy, hogy a vákuumdesztilláció alatt és az azt követő több hónapos állás során sem tapasztaltam a bomlás jeleit. Megállapítható, hogy az R-csoport méretnövekedésével, valamint a kéntartalom csökkenésével együtt a keletkezett vegyes anhidridek termikus stabilitása csökken.

A bomlás során szén-dioxid, illetve szén-diszulfid vesztes közben a megfelelő karbamid, illetve tiokarbamid jött létre. Azoknál a vegyes anhidrideknél, melyekben a szerkezet lehetővé tenné, karbonil-szulfid kihasadását nem tapasztaltam.



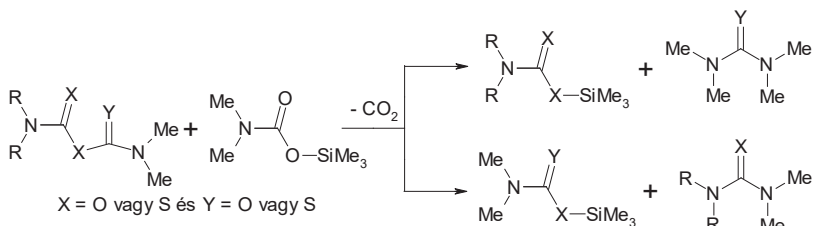
Két esetben (8 és 10) a szililditiokarbamidátot klórhangyasav-etilészterrel reagáltattam, ekkor is a megfelelő vegyes anhidridekhez jutottam, melyek szén-diszulfid vesztes közben szintén bomlottak *N,N*-dialkil-*O*-etil-karbamát terméket eredményezve.



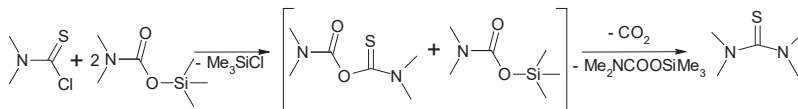
3.1.4.2. Reakciók *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal

Már korábban vizsgálták a szililkarbamidátok reakcióit karbonsavanhidridekkel⁵. A reakcióban karbonsav-szililészterekhez és savamidokhoz jutottak, miközben szén-dioxid szabadult fel. A kísérletek folytatásaként megvizsgáltam az általam előállított vegyes-karbamidsav anhidridek reakcióit az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal (4), annak

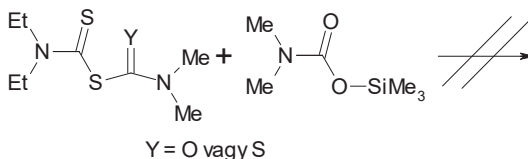
el döntéséhez, hogy a karbonsavanhidridekhez hasonló átalakulás játszódik-e le. Ha a kiindulási anhidrid két nitrogénatomja eltérő szubsztituenseket hordoz, akkor az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal lejátszódó reakció kétféle irányban mehet végbe az alábbiak szerint.



A fentiekhez kapcsolódóan először az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidátot (4) és az *N,N*-dimetil-tiokarbamoil-kloridot 2 : 1 mól arányban reagáltattam egymással, így generálva az anhidridet, melynek további átalakulásával tetrametil-tiokarbamidhoz jutottam 76%-os hozammal.

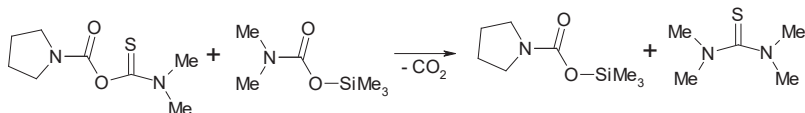


Ha a **X** és **XI** kísérletben keletkező anhidridet feleslegben reagáltattam az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal (4), az NMR vizsgálat alapján nem tapasztaltam átalakulást.



A pirrolidin-*N*-karbonsav-trimetilszilil-észterből és *N,N*-dimetil-tiokarbamoil-kloridból képződő anhidrid *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal lejátszódó reakciójában a szobahőmérsékleten végrehajtott vákuumdesztilláció során a várt termékek keletkeztek,

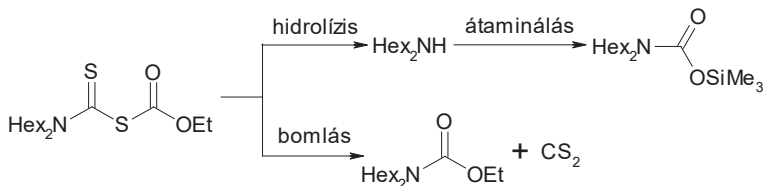
jöllehet az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidát felesleg ellenére elreagálatlan anhidrid maradt vissza.



A fenti kísérletek alapján megállapítható, hogy a karbamidsav, illetve tiokarbamidsav anhidridek a karbonsavanhidrideknél kevésbé reakcióképesek, ha történik is átalakulás, akkor az lassabban megy végbe.

Amennyiben a karbamoil- és tiokarbamoil-csoportok kénatomon keresztül kapcsolódnak egymáshoz, csupán a bomlást figyelhetjük meg, a kívánt átalakulás nem játszódik le. Ellenben ha oxigén tölti be a hidatom szerepét, akkor a megfelelő karbamát mellett tiokarbamid keletkezik. Az a tapasztalat, hogy a kén szilileződése nem megy végbe, könnyen visszavezethető a S-Si kötés kisebb stabilitására.

A klórhangyasav-etilészterből és a szilil-ditiokarbamátból előállított vegyes anhidrideket is reagáltattam az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal. Az *S*-trimetilszilil-*N,N*-ditiolditio-karbamidáttal előállított vegyes anhidridszármazék esetében nem tapasztaltam semmiféle reakciót, míg a dihexil származék esetében a reakcióelegyről készült GC-MS felvétel alapján összetett reakcióelegy keletkezett. Ebben már korábban elkezdett bomlani a vegyes anhidrid származék, több olyan termék volt jelen, amelyek nem származhattak az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal való reakcióból, csupán a vegyes anhidrid bomlásából.

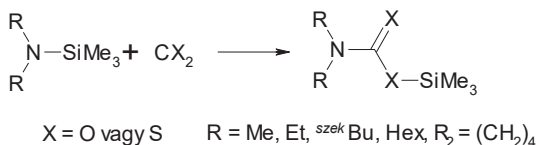


3.2. Részletes kísérleti leírás, spektroszkópai adatok

A szililkarbamidátok nedvességre érzékeny vegyületek, ezért a kiindulási anyagok előállítása, valamint a reakciók alatt az elegyeket a levegő nedvességtartalmától tömény kénsavval töltött dupla gázmosóval védtem. Az oldószereket és a folyékony halmazállapotú reagenseket a reakciót megelőzően szárítószerről desztilláltam le. A csiszolatokat szilikon-csapzssírral tömítettem.

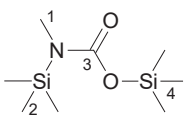
3.2.1. Karbamidsav szililészterek előállítása

A Knausz Dezső és munkatársai által kidolgozott eljárást⁵ alapul véve állítottam elő a szükséges szililkarbamidátokat és -ditiokarbamidátokat.



N,O-bisz(trimetilszilil)-*N*-metilkarbamidát előállítása

Metil-amin-hidrokloridból előállított aminból szárítás után acetonos-szárazjeges hűtést alkalmazva kifagyasztottam 55 g (1,77 mol) metil-amint. Óvatosan hozzáadtam 400 cm³ diklór-metánt és 520 cm³ (3,6 mol) száraz trietil-amint. Az oldatot szén-dioxiddal telítettem mintegy hat órán keresztül, majd óvatosan 460 cm³ (3,54 mol) trimetil-klórszilánt csepegtettem hozzá. Hagytam az elegyet szobahőmérsékletre felmelegedni és egy éjszakán keresztül állni, majd kevertetés közben 400 cm³ pentánt adtam hozzá. Szűréssel eltávolítottam a kivált trietil-ammónium-kloridot és ledesztilláltam az oldószert légköri nyomáson. A nyers termék egy szintelen folyadék, amelyet vákuumdesztillációval tisztítottam, forráspontja 44-45 °C / 1,5 mbar. Termelés 65%. Kovács-index $R_1 = 1099$. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1693 cm⁻¹. (Irodalmi adatok: IR(CCl₄): $\nu(\text{C}=\text{O})$ = 1717 cm⁻¹, ¹H-NMR $\delta(\text{SiMe}_3)$ = 0,2-0,27 ppm⁵)
NMR spektroszkópai adatok:

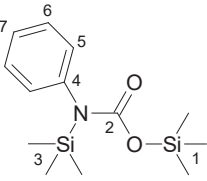
		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
	1	2,38 s	30,5
	2	0,18 s	0,2
	3	–	157,8
	4	0,22 s	1,4

A fenti módon állítottam elő a megfelelő aminból a *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidátot és az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dietilkarbamidát.

***N,O*-bisz(trimetilszilil)-*N*-fenilkarbamidát előállítás**

40,7 g (0,44 mol) abszolútizált anilinhez 100 cm³ toluolt, majd 65 cm³ (0,45 mol) trietil-aminat adtam. Lassan hozzácepegettem 55 cm³ (0,44 mol) trimetil-klórszilánt, miközben az oldat viszkozitása megnőtt és enyhén sárgás színű lett. A kivált trietil-ammónium-kloridot inert atmoszférában végrehajtott szűrőssel távolítottam el. A gázkromatográfiás vizsgálatok alapján a szilileződés mintegy 50%-ban ment végbe, és mivel az anilin (f.p. 184 °C) és a szilil-anilin (f.p. 206 °C) forráspontja igen közel van egymáshoz, a desztillációval való elválasztást nem kíséreltem meg. Az el nem reagált trimetil-klórszilánt ledesztilláltam, majd az elegyhez lassan 273 cm³ (0,4375 mol) 1,6 mol/dm³ koncentrációjú *n*-butil-lítium hexános oldatát adtam, majd acetonos-szárazjéges hűtés közben szén-dioxidot nyelettem el. A hűtés megszüntetése után 55 cm³ (0,44 mol) trimetil-klórszilánt adtam hozzá lassan, miközben enyhe melegedést tapasztaltam. A kivált lítium-kloridot zárt szűrőssel eltávolítottam, majd csökkentett nyomáson az oldószer nagy részét ledesztilláltam. A kivált barnás színű szilárd anyagot hexánból, aktívzenes derítéssel kristályosítottam át. A termék egy piszkosfehér kristályos anyag. Olvadáspontját a kb. 80 °C-on bekövetkező bomlása miatt nem tudtam meghatározni. Az anyagot GC-MS, IR és NMR spektroszkópia segítségével azonosítottam. Az anyagról felvett tömegspektrumban felismerhető a bomlásából származó fenil-izocianát ($m/z = 119$, $I = 40\%$), a trimetilszilil jel ($m/z = 73$, $I = 68\%$) és a báziscsúcs a metilvesztett trimetilszilil-anilin ($m/z = 150$). Termelés 42 %. IR: $\nu(\text{C=O}) = 1670 \text{ cm}^{-1}$.

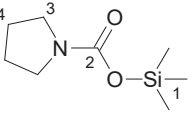
NMR spektroszkópiai adatok:

		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
	1	0,32 s	0,8
	2	—	153,6
	3	0,04 s	0,1
	4	7,22-7,44 <i>m</i>	138,2
	5		118,6 és 120,7
	6		129,1
	7		123,5

Pirrolidin-*N*-karbonsav-trimetilszilil-észter előállítása

Az anyagot az irodalomban^{5,6} korábban közölt eljárás szerint állítottam elő. A termék egy víztiszta szintelen folyadék. Forráspontja 78-79 °C olajvákumban (1-2 Hgmm). Kovács-index $R_i = 1209$. Termelés 77%. IR: $\nu(\text{C=O}) = 1684 \text{ cm}^{-1}$. (Irodalmi adatok: IR: $\nu(\text{C=O}) = 1684 \text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta(\text{SiMe}_3) = 0,29 \text{ ppm}$ ⁶)

NMR spektroszkópiai adatok:

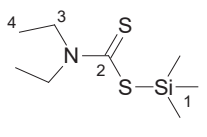
		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
	1	0,32 s	0,0
	2	—	153,8
	3	3,36 sz	45,4 és 46,3
	4	1,84 sz	25,1 és 25,8

S-trimetilszilil-*N,N*-diethylthiokarbamidát előállítása⁷¹

110 cm^3 (1,07 mol) vízmentes diethyl-aminhoz 250 cm^3 1,4-dioxánt, majd 32,2 cm^3 (0,53 mol) szén-diszulfid 100 cm^3 1,4-dioxánnal készült oldatát lassan csepegtettem adtam hozzá jeges-vizes hűtés közben. Az oldás során az elegy hőmérséklete számottevően nem változott. A további fél órás kevertetés során a reakció előrehaladtát a víztiszta oldat enyhén sárgás elszíneződése jelezte. Ezt követően a lombikba csepegtettem 69,6 cm^3 (0,53 mol) trimetilkloroszilánt, miközben enyhén melegedett az oldat, és egyre nagyobb mennyiségben vált ki az diethyl-ammónium-klorid. Ezután további 40 percet kevertettem, miközben az elegy hőmérsékletét szobahőmérsékletre engedtem felmelegedni. A szilileződés hatékonysága céljából az elegyet egy éjszakát hagytam állni. Másnap az elegyhez pentánt öntöttem, hogy

elősegítsem a dietil-ammonium-klorid kiválását az oldatból. A csapadékot nitrogén atmoszférában való szűréssel távolítottam el. Az oldószereket légköri nyomáson ledesztilláltam. A desztillációs maradékként kapott nyerterméket olajvákuumban rövidutas berendezésben tisztítottam meg. A termék egy sűrűn folyó vörösesbarna olaj, forráspontja. 105-107 °C/ 1,5 mbar, Kováts-indexe: $R_f = 1536$. Termelés 53%. IR: $\nu(\text{C}=\text{S}) = 1243$ és 1446 cm^{-1} , $\nu(\text{N}-\text{C}=\text{S}) = 1392 \text{ cm}^{-1}$.

NMR spektroszkópai adatok:

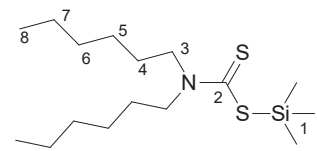
		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
	1	0,54 <i>s</i>	0,0
	2	—	191,1
	3	3,9 <i>sz</i>	46,6
	4	1,28 <i>t</i>	10,4

A fenti módon állítottam elő a megfelelő aminból az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilditiokarbamidátot és az *S*-trimetilszilil-*N,N*-di-*szek*-butilditiokarbamidátot.

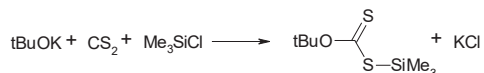
***S*-trimetilszilil-*N,N*-dihexilditiokarbamidát előállítása⁶⁹**

A termék egy sötét vörösesbarna olaj, forráspontja 158-160 °C/1,5 mbar, Kováts-indexe: $R_f = 2107$. Termelés 51%.

NMR spektroszkópai adatok:

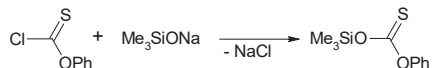
		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
	1	0,54 <i>s</i>	0,0
	2	—	191,5
	3	3,79 <i>s</i>	52,4
	4	1,70 <i>s</i>	25,2
	5	1,32 <i>s</i>	29,8
	6		20,9
	7		24,8
	8	0,88 <i>s</i>	12,3

Kísérlet szilil-xantát előállítására



11,2 g (0,1 mol) kálium-*terc*-butoxid 50 cm³ tetrahydrofuránnal készült szuszpenziójához lassan hozzácsepegtettem 6 cm³ (0,1 mol) szén-diszulfid 50 cm³ tetrahydrofuránnal készült oldatát. A reakcióelegy viszkozitása növekedett, miközben besárgult. Két óra kevertetés után 13 cm³ (0,1 mol) trimetil-klórszilánt csepegtettem hozzá két óra alatt, eközben az oldat hígán folyóvá vált és láthatóan kivált a kálium-klorid. Zárt szűrővel kiszűrtem a csapadékot, légköri desztillációval eltávolítottam az oldószert, majd a reakcióelegy további feldolgozását vákuumdesztillációval valósítottam meg. A desztilláció után kis mennyiségű sárga színű, jellegzetes merkaptánszagú sűrűn folyó olajat kaptam, amely a vizsgálatok alapján nem a várt terméknek bizonyult.

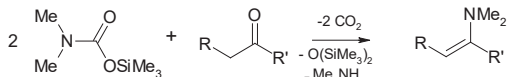
Tioklórhangyasav-*O*-fenilészter és nátrium-trimetil-szilanolát reakciója



5,6 g (0,05 mol) nátrium-trimetil-szilanolát 50 cm³ tetrahydrofuránnal készült oldatához 8,6 g (0,05 mol) tioklórhangyasav-*O*-fenilészter 50 cm³ tetrahydrofuránnal készített oldatát csepegtettem hozzá egy óra alatt. Három óra kevertetés után a reakcióelegyről ledeszilláltam az oldószert, majd vákuumdesztillációval tisztítottam. Egy kis mennyiségű enyhén sárgás átlátszó olajat kaptam, amelynek a gázkromatográfiás vizsgálata nem támasztotta alá a várt termék képződését.

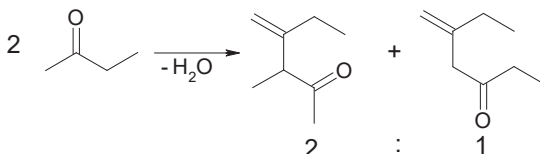
3.2.2. Szililkarbamidátok reakciói

3.2.2.1. Enaminokkal végzett vizsgálatok



Korábbi kutatásaim során megállapítottam, hogy oxovegyületek és az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidát reakciójában enaminok keletkeznek.

Kísérletet tettem metil-ketonokból és aldehidekből az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal enaminoakat előállítani a tapasztalt mellékreakció elkerülésével.

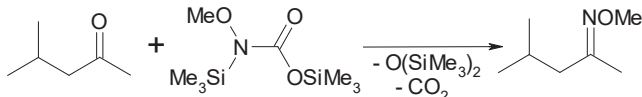


Az aldolkondenzáció elkerülése végett a propionaldehidet, illetve az etil-metil-ketont etilén-glikol és cirkónium-tetraklorid katalizátor segítségével dioxolánokká alakítottam az irodalomban leírtaknak megfelelően 90% feletti termeléssel⁶⁸. Az így nyert dioxolánokat reagáltattam az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal, de a reakcióban sem enaminoak létrejöttét, sem más átalakulást nem tapasztaltam.

3.2.2.2. Metoximok előállítása

Általános eljárás a reakciókban: a kiindulási anyagok anyagmennyiség aránya 1:1, a reakciókat 25-50 °C közötti hőmérsékleten hajtottam végre. A reakciók során 5-10 µl trifluor-ecetsavat alkalmaztam katalizátorként. A reakcióelegyeket vákuumdesztillációval dolgoztam fel.

N,O-bis(trimetilszilil)-*N*-metoxikarbamidát és metil-izobutil-keton reakciója



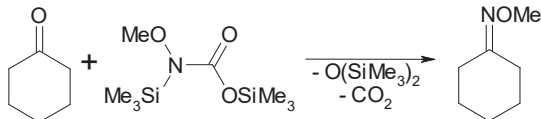
A terméket Vigreux-kolonna segítségével választottam el légköri nyomáson. A főpárlat forráspontja 130-132 °C. A termék egy szintelen átlátszó folyadék, amely a reakcióban 50%-os termeléssel keletkezett. Az izomerarány a gázkromatográfiás vizsgálat alapján 2:5. Az izomerek Kováts-indexei $R_I = 1012$ és 1019 . IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1633 cm^{-1} .

NMR spektroszkópiai adatok:

 anti		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm <i>anti</i>	$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm <i>syn</i>	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm <i>anti</i>	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm <i>syn</i>
1	2	0,81 <i>d</i>	0,81 <i>d</i>	22,1	22,4
	3	1,78 <i>m</i>	1,84 <i>m</i>	26,7	26,6
	4	0,81 <i>d</i>	0,81 <i>d</i>	22,1	22,4
2	5	1,93 <i>d</i>	2,11 <i>d</i>	44,5	37,9
	6	—	—	156,6	157,1
	7	3,72 <i>s</i>	3,67 <i>s</i>	60,8	60,6

$^{15}\text{N-NMR}$ δ 366,4 ppm (*anti*), $^{15}\text{N-NMR}$ δ 363,5 ppm (*syn*)

N,O-bis(trimetilszilil)-*N*-metoxikarbamidát és ciklohexanon reakciója

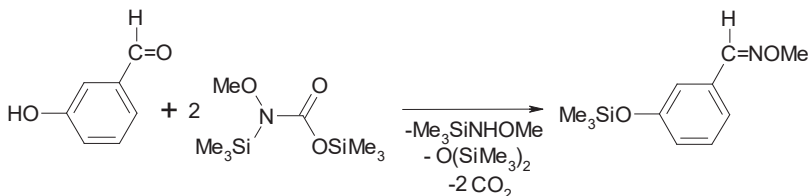


A főpárlat 42-44 °C / 1,5 mbar-on desztillált át. A termék egy szintelen átlátszó folyadék, amely a reakcióban 92%-os termeléssel keletkezett. A termék Kováts-indexe $R_I = 1017$. IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1640 cm^{-1} .

NMR spektroszkópiai adatok:

 		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm ⁷⁰	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm ⁷²
1	2	—	—	160,1	160,1
	3	2,13 <i>t</i>	2,19	32,4	32,2
	4	1,53 <i>s</i>	—	27,3	27,1
2	5	1,61 <i>s</i>	—	26,0	25,8
	6	1,53 <i>s</i>	—	26,1	25,9
	7	2,38 <i>t</i>	2,44	25,4	25,2
3	1	3,73 <i>s</i>	3,80	61,1	60,9

N,O-bisz(trimetilszilil)-*N*-metoxikarbamidát és 3-hidroxi-benzaldehid reakciója



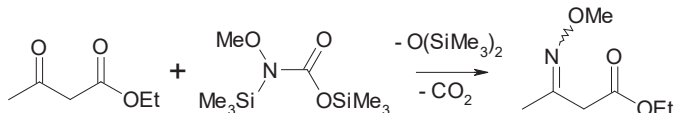
A terméket vákuumdesztillációval nyertem ki 82%-os termeléssel, amely egy szintelen átlátszó folyadék. A termék forráspontja 78-80 °C 1,5 mbar-on.

IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1605 cm^{-1} .

NMR spektroszkópiai adatok:


	$^1\text{H-NMR}$	
	δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
1	3,95 <i>s</i>	62,0
2	7,98 <i>s</i>	155,6
3	—	133,7
4	7,0-7,2 <i>m</i>	118,3
5	—	148,4
6	6,85 <i>d</i>	120,6
7	7,0-7,2 <i>m</i>	129,0
8	7,0-7,2 <i>m</i>	121,7
9	0,08 <i>s</i>	2,0

N,O-bisz(trimetilszilil)-*N*-metoxikarbamidát és acetecetészter reakciója

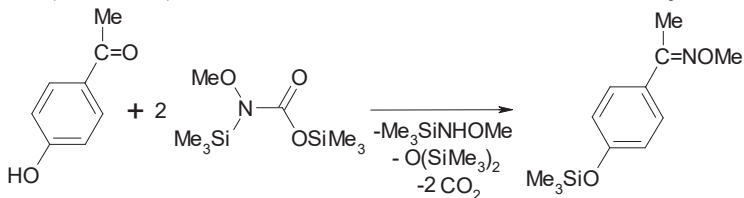


A főpárlat 52-54 °C között 1,5mbar-on desztillált át. A termék egy szintelen átlátszó folyadék, amely a reakcióban 72%-os termeléssel keletkezett. A termékben a gázkromatográfiás vizsgálatok alapján a *syn/anti* izomerarány 1:1. A termék Kováts-indexe $R_I = 1188$. IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1633 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1739 cm^{-1} .

NMR spektroszkópai adatok:

		¹ H-NMR δ / ppm <i>anti</i>	¹ H-NMR δ / ppm <i>syn</i>	¹³ C-NMR δ / ppm <i>anti</i>	¹³ C-NMR δ / ppm <i>syn</i>
1	1,79 s	1,76 s	20,5	20,5	
2	—	—	151,4	150,4	
3	3,68 s	3,65 s	61,5	61,4	
4	3,16 s	3,06 s	41,5	35,3	
5	—	—	169,7	168,9	
6	3,99 sz	3,99 sz	61,1	61,1	
7	1,11 sz	1,11 sz	14,4	14,3	

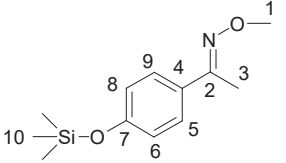
***N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metoxikarbamidát és 4-hidroxi-acetofenon reakciója**



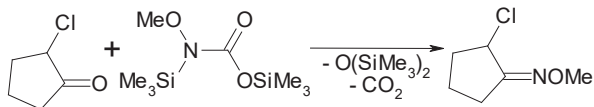
A főpárlat forráspontja 84-86 °C volt 1,5 mbar nyomáson. A termék egy szintelen átlátszó folyadék, amely a reakcióban 62%-os termeléssel keletkezett. A gázkromatográfiás vizsgálatok alapján a *syn/anti* izomerarány 1:4. A termék Kováts-indexe $R_1 = 1469$.

IR: $\nu(\text{C}=\text{N}) 1601 \text{ cm}^{-1}$.

NMR spektroszkópai adatok:

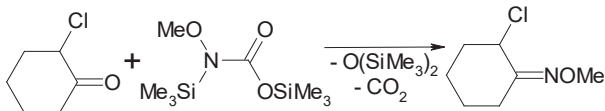
		¹ H-NMR δ / ppm	¹³ C-NMR δ / ppm
1	2,21 <i>s</i>	62,1	
2	—	152,5	
3	3,97 <i>s</i>	13,1	
4	—	149,4	
5	7,0-7,2 <i>m</i>	128,7	
6	6,8-6,9 <i>m</i>	120,1	
7	—	133,7	
8	6,8-6,9 <i>m</i>	120,1	
9	7,0-7,2 <i>m</i>	129,8	
10	0,29 <i>s</i>	0,2	

***N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metoxikarbamidát és 2-klór-ciklopentanon reakciója**



A reakciót csupán kisméretben próbáltam ki. A terméket GC-MS segítségével azonosítottam. A tömegspektrumban megjelent a 35-ös Cl-izotópot tartalmazó molekulaion ($I = 30\%$) és a 37-es tömegszámú Cl-izotópot tartalmazó molekulaion (9%); a báziscsúcs $m/z = 116$ (30% , metoxi csoport vesztett), további intenzív jelek: $m/z = 112$ (klór vesztett, 69%); $m/z = 80$ ($M - 67^+$, 95%); $m/z = 53$ (94%); $m/z = 39$ (78%). IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1636 cm^{-1} .

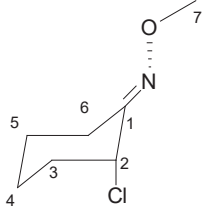
***N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metoxikarbamidát és 2-klór-ciklohexanon**

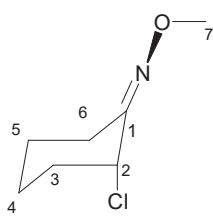


A főpárlat $52\text{--}54\text{ }^\circ\text{C}$ -on olajvákuumban ($1,5\text{ mbar}$ -on) desztillált át. A gázkromatográfiás vizsgálatok alapján a *syn/anti* izomerarány $45:55$. A termék egy szintelen átlátszó folyadék, amely a reakcióban 87% -os termeléssel keletkezett.

A termék GC-MS vizsgálatokor megjelent a 35-ös Cl-izotópot tartalmazó molekulaion ($I = 46\%$) és a 37-es tömegszámú Cl-izotópot tartalmazó molekulaion (15%); a báziscsúcs a $m/z = 67$ -es tömegszámú fragmens, további intenzív jelek: $m/z = 112$ (69%); $m/z = 94$ ($M - 67^+$, 39%); $m/z = 80$ (95%); $m/z = 53$ (95%); $m/z = 53$ (94%); $m/z = 39$ (78%). IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1637 cm^{-1} .

NMR spektroszkópai adatok:

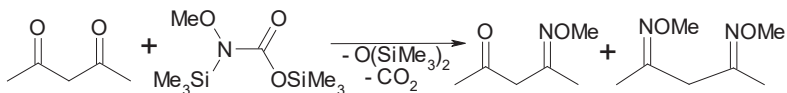
	¹ H-NMR δ / ppm	¹ H-NMR [70] δ / ppm	¹³ C-NMR δ / ppm	¹³ C-NMR 72 δ / ppm
1	—	—	157,4	157,4
2	4,50 sz	4,70	59,3	59,3
3	*1,36, 1,64, 1,92, 2,29 <i>m</i>	—	35,4	35,4
4	—	—	19,8	19,8
5	—	—	25,6	25,0
6	2,99(eq), 2,04(ax)	3,06(eq), 2,17(ax)	20,6	20,6
7	3,70 s	—	61,6	61,6

	¹ H-NMR δ / ppm	¹ H-NMR [70] δ / ppm	¹³ C-NMR δ / ppm	¹³ C-NMR 72 δ / ppm
1	—	—	156,3	156,3
2	5,33 sz	5,49	48,0	47,9
3	*1,36, 1,64, 1,92, 2,29 <i>m</i>	—	33,9	33,9
4	—	—	19,7	19,7
5	—	—	26,3	26,3
6	2,93 (eq), 2,51(ax)	— (eq), 2,55(ax)	27,2	27,2
7	3,70 s	—	62,8	62,8

* az összetett jelek négy nagyobb jelcsoportot alkotnak, ami egyrészt a *syn/anti* izomerek, másrészt a konformációs izomerek metilénscsoportjaihoz tartoznak.

N,O-bisz(trimetilszil)-N-metoxikarbamidát és acetilaceton reakciója

A) 1:1 mól arányban



A 16 órás szobahőmérsékleten való kevertetés után az elegy gázkromatográfiás vizsgálata során kiderült, hogy a termék nem egységes, egy kettős csúcs, valamint három egymáshoz közeli jel jelenik meg a gázkromatogramon. A GC-MS vizsgálatok kimutatták, hogy az egyik termék a monoxim, míg a másik a dioxim. Az egymáshoz közel megjelenő csúcsok a gázkromatogramon a *syn/anti* izomerek létrejöttével magyarázhatók. A monoxim esetében a gázkromatográfiásan meghatározott *syn/anti* arány 40/60, a dioxim esetében az izomerek aránya 10/35/55 (*syn-syn:anti-anti:syn-anti*). A további feldolgozás során a főpárlat egy szintelen víztiszta folyadék, amely 42-44 °C között 1,5 mbar-on desztillált át. A desztillátum

tartalmazta a mono- és dioxim izomereket mindegyikét. A monoxim izomerek Kováts-indexei $R_I = 895$ és 905 , a dioxim izomerek Kováts-indexei $R_I = 1000$, 1010 és 1015 .

A B) és C) részben elvégzett kísérletek IR spektroszkópiai vizsgálata alapján: IR (monoxim): $\nu(\text{C=O}) = 1732 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C=N}) = 1635 \text{ cm}^{-1}$. IR (dioxim): $\nu(\text{C=N}) = 1627 \text{ cm}^{-1}$.

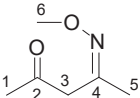
GC-MS – monoxim.:

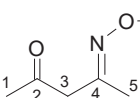
A spektrumban megjelent a molekulaion $m/z = 129$ ($I = 1\%$). A báziscsúcs $m/z = 42$, további jelek: $m/z = 98$ (MeO vesztes, 6%); $m/z = 87$ ($\text{M}-42^+$, 18%).

GC-MS – dioxim:

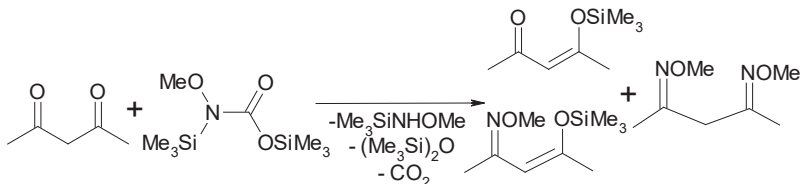
A spektrumban megjelent a molekulaion $m/z = 158$ (1%). A báziscsúcs $m/z = 127$ (MeO vesztes); $m/z = 100$ (20%).

NMR spektroszkópiai adatok:

		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^1\text{H-NMR}^{74}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}^{71}$ δ / ppm
	1	2,20 s	2,20 s	29,9	29,8
	2	—	—	202,9	202,9
	3	3,41 s	3,41 s	44,6	44,6
	4	—	—	153,0	151,1
	5	1,93 s	1,93 s	21,0	20,9
	6	3,85 s	3,83 s	61,2	61,3

		$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm)	$^1\text{H-NMR}^{74}$ δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ δ (ppm)	$^{13}\text{C-NMR}^{73}$ δ (ppm)
	1	2,20 s	2,20 s	29,9	29,5
	2	—	—	204,5	204,4
	3	3,29 s	3,30 s	50,3	50,4
	4	—	—	153,7	152,0
	5	1,87 s	1,87 s	14,7	14,6
	6	3,86 s	3,86 s	61,2	61,4

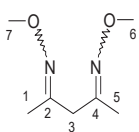
B) Az *N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metoxikarbamidát minimum kétszeres feleslegben alkalmazva



A reakciót az előzővel azonos körülmények között hajtottam végre. A gázkromatogramon három csúcscsoport jelent meg. A későbbi GC-MS vizsgálatok kimutatták, hogy a csúcsok a dioxim, a szilil-enol-éter, valamint a szilil-enol-éter és a monoxim vegyes származékának izomerjeihez tartoznak, arányuk rendre 45:35:25. Az izomerarány 1:1, kivéve a szilil-enol-éter és a monoxim vegyes származékát, ahol 45:55 értékűnek adódott. Etil-alkohol hozzáadására a szilil-enol-éterek elreagáltak. Az elegyet vákuumdesztillálva előállítható a csupán csak dioxim izomereket tartalmazó elegy, melynek forráspontja 42-44 °C 1,5 mbar-on. Ily módon az NMR spektrumban lehetővé vált a monoxim és a dioxim izomerek jeleinek azonosítása.

Az eredeti elegyről felvett IR spektrumban megjelent egy új sáv $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1665 cm^{-1} , amely valószínűleg a monoxim és szilil-enol-éter vegyes származékához tartozik.

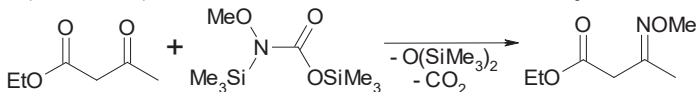
NMR spektroszkópiai adatok:

		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^1\text{H-NMR}^{74}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}^{72}$ δ / ppm
	1; 5	1,79 s; 1,84 s; 1,85 s;	1,80 s	20,0; 19,4; 13,9; 13,4	13,4
	2; 4	—	—	153,2; 152,7; 152,1; 151,2	153,8
	3	2,99 s; 3,23 s; 3,32 s;	3,01 s	42,3; 35,4; 30,2	42,3
	6; 7	3,82 s; 3,83 s; 3,84 s	3,86 s	61,4;	61,4

C) Szilil-enol-éter szerepe az oximképződésben

Az oximképződés, illetve a szilil-enol-éter képződés viszonyának a tisztázására a következő kísérletet végeztem. Hexametil-diszilazán segítségével acetilacetontól előállítottam a szilil-enol-étert, majd reagáltattam *N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metoxikarbamidáttal. A reakcióban nem következett be a szilil-enol-éter oximmá történő átalakulása. A tapasztalatok alapján megállapítható, hogy az oximképződés jóval gyorsabban megy végbe, mint a szilil-enol-éter képződése. Utóbbinak kialakulása akadályozza az oxim képződését, így a vegyes származék (szilil-enol-éter és oxim) csak a monoximon keresztül keletkezhet.

***N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-sziloxikarbamidát és acetecetészter reakciója**



A termék a *syn*- és *anti*-izomerek elegye, amely egy színtelen folyadék, 58-60 °C-on 1,5 mbar-on desztillált át. Az izomerek Kováts-indexei $R_I = 1150$ és 1208 . A termelés 78%-os. IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1627 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1741 cm^{-1} .

NMR spektroszkópai adatok:

 <i>anti</i>	$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm		$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm	
	1	1,90 <i>s</i>	14,0	
	2	—	155,8	
	3	0,11 <i>s</i>	1,7	
	4	3,15 <i>s</i>	38,4	
	5	—	169,5	
	6	4,09 <i>q</i>	60,7	
	7	1,18 <i>t</i>	20,3	

 <i>syn</i>	$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm		$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm	
	1	1,86 <i>s</i>	21,6	
	2	—	154,7	
	3	0,11 <i>s</i>	1,7	
	4	3,27 <i>s</i>	41,3	
	5	—	169,8	
	6	4,09 <i>q</i>	60,6	
	7	1,18 <i>t</i>	14,1	

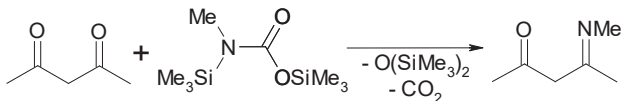
Gázkromatográfiás előkísérletek

A gázkromatográfiás előkísérletek során a folyékony reagenseket öntöttem össze szobahőmérsékleten, majd gázkromatográfiásan követtem a reakció előrehaladását. Acetofenon esetében megtörtént a várt átalakulás, acetonil-acetonnál mindkét oxocsoport reakcióba lépett, α -keto-glutársav esetén összetett reakcióelegyet kaptam, illetve 1-tetralon esetében nem történt átalakulás.

3.2.2.3. Iminek előállítása

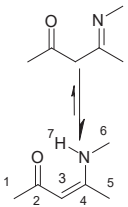
Általános eljárás a reakciókban: az *N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metilkarbamidát 10% feleslegben alkalmaztam az oxovegyület anyagmennyiségéhez viszonyítva, 5-10 μ l trifluor-ecetsavat katalizátor jelenlétében.

N,O-bis(trimetilszilil)-*N*-metilkarbamidát és acetilaceton reakciója



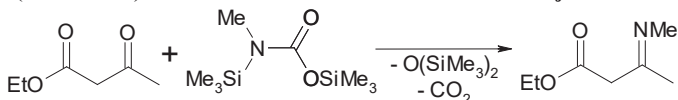
Mintegy négy órás 40-55 °C-on való kevertetés után a gázkromatográfiás vizsgálatok kimutatták, hogy a termék mellett mindkét kiindulási anyag is megtalálható. Ezután még két és fél órát kevertettem az elegyet kb. 55 °C-on. A kromatogram alapján megállapítható volt, hogy a termék és a kiindulási *N,O*-bis(trimetilszilil)-*N*-metilkarbamidát forráspontja igen közel van egymáshoz, ezért az elegyhez feleslegben kb. 10 cm³ etanolt adtam, hogy elreagáltassam a megmaradt szilil-reaktánst. Az illékony komponenseket szobahőmérsékleten, vízsugárvákuumban való desztillációval távolítottam el. A további feldolgozást vákuumdesztillációval, olajvákuumban (1,5mbar) hajtottam végre, az elő- és a főpárlat egyaránt 42-44 °C között desztillált át és a terméket tartalmazta. A termék egy enyhén sárgás színű fehér szilárd anyag, amely a reakcióban 50%-os termeléssel keletkezett. A termék Kováts-indexe: $R_1 = 1075$. IR: $\nu(\text{C=O})$ 1612 cm⁻¹, $\nu(\text{C=N})$ 1575 cm⁻¹. A terméket GC-MS segítségével is azonosítottam, a molekulaion ($m/z = 113$) báziscsúcsként jelent meg. Egyéb intenzív jelek: $m/z = 99$ ($\text{M}-15^+$, 58%); $m/z = 56$ ($\text{M}-57^+$, 94%)

NMR spektroszkópai adatok alapján enamin formában van jelen a termék.

	$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
1	1,99 <i>s</i>	28,7
2	—	194,7
3	4,94 <i>s</i>	95,1
4	—	164,1
5	1,91 <i>s</i>	28,7
6	2,92 <i>d</i>	29,5
7	10,72 <i>d</i>	—

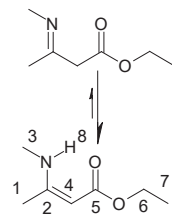
A további iminek előállításánál a fentiekben leírt eljárást alkalmaztam általánosan.

N,O-bis(trimetilszilil)-*N*-metilkarbamidát és acetecetészter reakciója

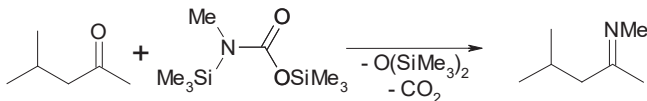


Az elő- és a főpárlat egyaránt 52-53 °C között desztillált át 1,5 mbar-on. A termék egy viszkózus, enyhén sárgás színű rumosdió illatú folyadék, amely a reakcióban 43%-os termeléssel keletkezett. A termék Kováts-indexe $R_1 = 1178$. IR: $\nu(\text{C=O})$ 1650 cm^{-1} , $\nu(\text{C=N})$ 1608 cm^{-1} . A terméket GC-MS segítségével is azonosítottam. Megjelent a molekulaion $m/z = 143$; 42%. A báziscsúcs $m/z = 56$ ($\text{M} - 87$)⁺. Egyéb intenzív jelek: $m/z = 70$ ($\text{M} - 75$)⁺, 60%; $m/z = 98$ ($\text{M} - 45$)⁺, 54 %).

NMR spektroszkópai adatok alapján a vegyület enamin formájában van jelen.

	$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
1	1,90 <i>s</i>	19,1
2	—	162,8
3	2,92 <i>d</i>	58,2
4	4,43 <i>s</i>	82,0
5	—	169,1
6	4,07 <i>k</i>	29,5
7	1,21 <i>t</i>	14,7
8	8,50 <i>sz</i>	—

N,O-bisz(trimetilszilil)-*N*-metilkarbamidát és metil-izobutil-eton reakciója

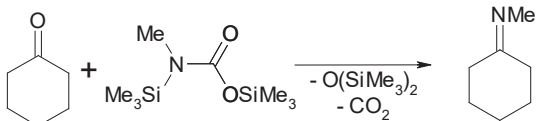


A gázkromatográfiás vizsgálatok kimutatták, hogy a termék mellett mindkét kiindulási anyag is megtalálható. Fél napos szobahőmérsékleten végrehajtott kevertetés után még két órát kevertettem az elegyet 50 °C-on, majd az eredeti szilil-karbamidát mennyiségéhez képest további 25%-ot adtam hozzá, valamint 30 µl ($3,9 \cdot 10^{-4}$ mol) trifluor-ecetsav katalizátort, hogy elősegítsem a 4-metil-2-pentanon teljes átalakulását. Többszöri desztilláció után (először szobahőmérsékleten, majd vákuumdesztilláció 1,5 mbar-on szobahőmérsékletű adó- és szedőlombikkal, végül vákuumdesztilláció 1,5 mbar-on, jeges-vízzel behűtött adó- és szedőlombikkal) sem sikerült a terméket elválasztani a kiindulási anyagoktól. A vákuumdesztilláció során a 39-41 °C között 1,5 mbar nyomáson szedett frakció a gázkromatográfiás vizsgálatok alapján 19%-ban tartalmazta a terméket a kiindulási anyag mellett. A termék Kováts-indexe: $R_1 = 870$.

IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1652 cm^{-1} . A terméket GC-MS alapján azonosítottam. A molekulaion megjelent $m/z = 113$, (5%); a báziscsúcs $m/z = 56$ ($\text{M}-57^+$). Egyéb intenzív jelek: $m/z = 98$ (Me-vesztett, 39 %); $m/z = 71$ ($\text{M} - 42^+$, 70%); $m/z = 42$ (50%).

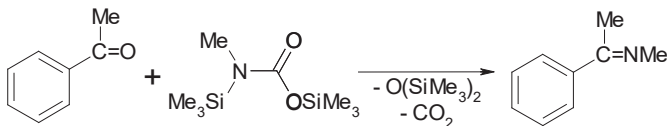
Gázkromatográfiás előkísérletek iminek előállítására – kismértékű átalakulások

♦ Ciklohexanon és *N,O*-bisz(trimetilszilil)-*N*-metilkarbamidát reakciója



Mivel a termék és a ciklohexanon forráspontja igen közel van egymáshoz, ezért nem sikerült elválasztani őket. Feleslegben alkalmazva az *N,O*-bisz(trimetilszilil)-*N*-metilkarbamidátot sem jutottam tiszta termékhez. A gázkromatográfiás vizsgálatok alapján az átalakulás 43%-os volt. A termék Kováts-indexe $R_1 = 871$.

◇ *Acetofenon és N,O-bisz(trimetilszilil)-N-metilkarbamidát reakciója*

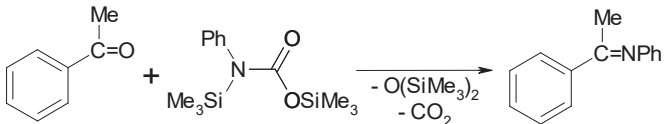


Azonos térfogatú acetofenont és *N,O-bisz(trimetilszilil)-N-metilkarbamidátot* öntöttem össze. Két órás 40 °C-on történő kevertetés után a reakcióelegyet gázkromatográfiásan vizsgáltam meg, amely 12 %-ban tartalmazta a terméket. A terméket GC-MS segítségével azonosítottam. Megjelent a molekulaion (8%). A báziscsúcs a metilvesztett termék $m/z = 118$. További intenzív jelek: $m/z = 56$ (M-fenil, 32%); $m/z = 77$ (fenil-csoport, 22 %).

◇ *Propionaldehid és N,O-bisz(trimetilszilil)-N-metilkarbamidát reakciója*

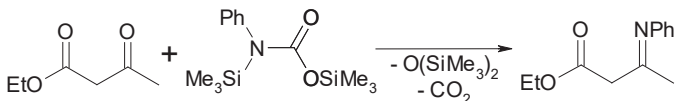
Azonos térfogatban (0,5-0,5 cm³) összemértem a kiindulási anyagokat, majd gázkromatográfiásan vizsgáltam a reakció előrehaladását. A kromatogramon a várt termék retenciós ideje környékén több egymáshoz közeli, azonos intenzitású csúcs jelent meg. A reakció nem vezetett egyértelmű átalakuláshoz, összetett termékelegy keletkezett.

◇ *Acetofenon és N,O-bisz(trimetilszilil)-N-fenilkarbamidát reakciója*



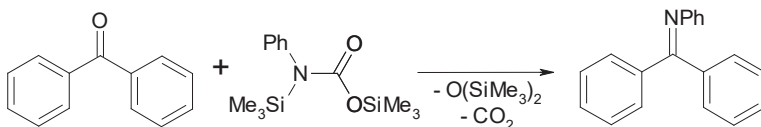
A terméket GC-MS segítségével azonosítottam, megjelent a molekulaion a spektrumban, ($I = 52\%$). A báziscsúcs $m/z = 180$ (metilvesztett) molekulaion. További intenzív csúcsok: $m/z = 77$ (fenil, 91%); $m/z = 118$ (M-fenil, 45%); $m/z = 51$ (54%). A termék Kováts-indexe $R_1 = 1615$.

◇ *Acetecetészter és N,O-bisz(trimetilszilikil)-N-fenilkarbamidát reakciója*



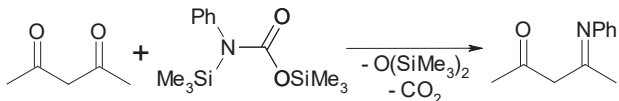
A terméket GC-MS segítségével azonosítottam, megjelent a molekulaion a spektrumban (38%). A báziscsúcs $m/z = 118$ ($\text{M} - 87^+$). További intenzív csúcsok: $m/z = 160$ ($\text{M} - 45^+$, 38%); $m/z = 132$ ($\text{M} - 73^+$, 64%); $m/z = 77$ (fenil-csoport, 71%). A termék Kováts-indexe $R_I = 1570$.

◇ *Benzofenon és N,O-bisz(trimetilszilikil)-N-fenilkarbamidát reakciója*



A terméket GC-MS segítségével azonosítottam, megjelent a molekulaion a spektrumban, amely maga a báziscsúcs (100%). További intenzív csúcsok: $m/z = 180$ (M -fenil, 88%).

◇ *Acetilaceton és N,O-bisz(trimetilszilikil)-N-fenilkarbamidát reakciója*

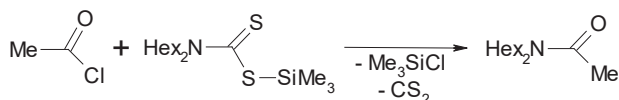


A spektrumban megjelent a molekulaion ($I = 60\%$). A báziscsúcs $m/z = 160$ a (metilvesztett molekulaion). Egyéb intenzív jelek: $m/z = 132$ ($\text{M} - 43^+$, 77%); $m/z = 77$ (fenil-csoport, 78%) $m/z = 118$ ($\text{M} - 58^+$, 65%). A termék Kováts-indexe $R_I = 1494$.

3.2.3. Szililditiokarbamidátok reakciói

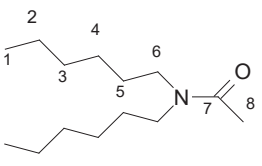
Gázkromatográfiás előkísérleteket végeztem maleinsav anhidrid, γ -butirolakton, ciklohexanon, acetecetészter, illetve az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilditiokarbamidát között végbemenő reakciók körében. Azonos mennyiségeket mértem össze a szililditiokarbamidából és a felsorolt anyagokból, oldószerként diklór-metánt alkalmaztam. Szobahőmérsékleten két óra elteltével gázkromatográfiásan vizsgáltam a reakcióelegyeket. A fenti esetek mindegyikében összetett reakcióelegyhez jutottam.

S-Trimetilszilil-*N,N*-dihexilditiokarbamidát és acetyl-klorid reakciója



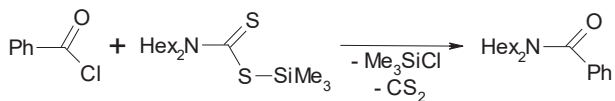
A vákuumdesztilláció során a párlat, amely egy narancsszínű olaj, 124-127 °C-között 1,5 mbar-on desztillált át. A későbbi vizsgálatok kimutatták, hogy a párlat és a desztillációs maradék azonos. A termék az *N,N*-dihexil-acetamid. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1651 cm^{-1} .

NMR spektroszkópiai adatok:

	¹ H-NMR δ / ppm		¹³ C-NMR δ / ppm	
1	0,82	sz	14,1	
2	1,23 (<i>átfedő jelek</i>)		21,6	
3			26,5, 26,8	
4			31,6, 31,7	
5	1,56	sz	27,8, 29,0	
6	3,18	<i>t</i> , 3,30	<i>t</i>	45,7, 48,9
7	—		169,9	
8	2,07	<i>s</i>	22,5	

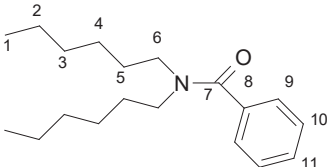
A gátolt rotáció következtében a spektrumban jelfelhasadás és széles jelek figyelhetők meg.

***S*-trimetilszilil-*N,N*-dihexilditiokarbamidát és benzoil-klorid reakciója**



A vákuumdesztilláció során sötétnarancssárga olaj keletkezett, a főpárlat 160-165 °C között 1,5 mbar-on desztillált át. Az NMR adatok alapján a termék az *N,N*-dihexil-benzamid. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1636 cm^{-1} .

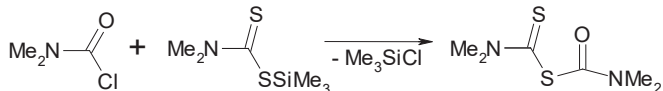
NMR spektroszkópai adatok:

	¹ H-NMR δ / ppm		¹³ C-NMR δ / ppm	
	1	2	3	4
1	0,81 sz, 0,87 sz		14,0	
2			22,5	
3	1,12 sz, 1,29 sz		26,2, 26,3	
4			31,3, 31,6	
5	1,52 sz, 1,70 sz		27,5, 28,6	
6	3,17 sz, 3,18 sz		44,7, 49,0	
7	—		171,5	
8			137,5	
9	7,34 s (átfedő jelek)		129,0	
10			128,3	
11			126,4	

A gátolt rotáció következtében a spektrumban átfedő jelek figyelhetők meg.

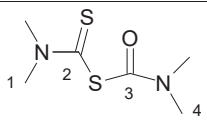
3.2.4. Szililkarbamidsav és szililditiokarbamid sav vegyes anhidridek

S-trimetilszilil-*N,N*-dimetilditiokarbamidát és *N,N*-dimetilkarbamoil-klorid reakciója



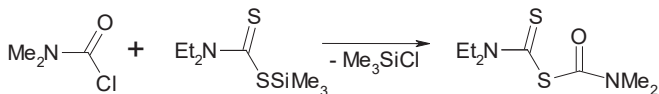
Az illékony komponenseket szobahőmérsékleten végrehajtott izoterm vákuumdesztilláció segítségével távolítottam el. Az NMR vizsgálat kimutatta, hogy a desztillációs maradékban a vegyes anhidrid mellett a kiindulási anyagok is jelen voltak, de az átalakulás viszonylag kis mértékű volt. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1739 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1252 cm^{-1} .

NMR spektroszkópiai adatok:

	$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C-NMR}$	
	δ / ppm		δ / ppm	
	1,4	*	*	
	2	—	189,7	
3	—		158,1	

* Mivel kismértékű volt az átalakulás, valamint a bomlás is megindult, ezért a proton és a szén spektrumban sem lehetett a metiljeleket meghatározni.

S-trimetilszilil-*N,N*-diethyliditiokarbamidát és *N,N*-dimetilkarbamoil-klorid reakciója



A) A reakcióelegyből szobahőmérsékleten végrehajtott vákuumdesztilláció segítségével 1,5 mbar-on távolítottam el az illékony komponenseket. A rövidutas berendezésben kis melegítés hatására (37 °C-os fürdőhőmérséklet) egy citromsárga olaj és egy citromsárga szilárd anyag desztillált át. A későbbi vizsgálatok során kiderült, hogy a citromsárga olaj az anhidridből szén-diszulfid vesztes közben keletkezett karbamid és a vegyes anhidrid elegye. A szilárd anyag a keletkezett vegyes anhidrid, olvadáspontja 38 °C, amely már enyhe melegítés hatására is szén-diszulfid vesztes közben bomlik.

NMR spektroszkópai adatok:

		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
	1	1,03 <i>t</i>	11,6
	2		11,5
	3	3,74 <i>k</i>	50,9
	4	3,52 <i>k</i>	49,2
	5	—	184,4
	6	—	162,2
	7	2,82 <i>s</i>	42,6
	8		

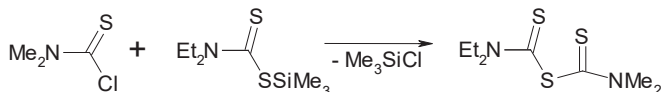
A gátolt rotáció következtében a spektrumban jelfelhasadás figyelhető meg.

B) Az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dietilditiokarbamidát és a *N,N*-dimetiltiokarbamoil-klorid reakcióját reprodukálva, a reakcióelegyhez feleslegben *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetiltiokarbamidátot adtam. Az illékony komponenseket szobahőmérsékleten végrehajtott vákuumdesztillációval (1,5 mbar) távolítottam el. A desztillációs maradék összetételét gázkromatográfiás vizsgálattal, IR- és NMR-spektroszkópia segítségével határoztam meg. Az elegy főleg a kiindulási vegyes anhidridet tartalmazta, valamint a belőle szén-diszulfid vesztéssel keletkezett karbamidot (kb. 10%). A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy nem történt átalakulás. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1644 cm^{-1} .

NMR spektroszkópai adatok:

		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
	1, 3	A karbamid jelei csak a vegyes anhidrid protonjelei kiszélesedéseként jelentek meg.	13,3; 13,2
	2, 4		42,0; 42,0
	5		165,1
	6, 7		42,0; 42,0

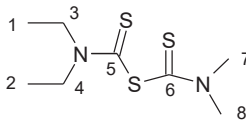
S-trimetilszilil-*N,N*-dietilditiokarbamidát és *N,N*-dimetil-tiokarbamoil-klorid reakciója



A reakcióelegy vákuumdesztillációja során a szedőlombikban egy sűrűn folyó barna olaj gyűlt össze, melyek forráspontja 52 °C/1,5mbar.

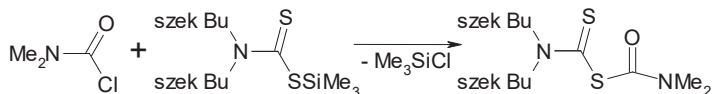
IR: $\nu(\text{N}-\text{C}=\text{S})$ 1491 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1270 cm^{-1} .

NMR spektroszkópai adatok:

		¹ H-NMR δ / ppm	¹³ C-NMR δ / ppm
	1	1,03 <i>t</i>	13,2
	2	1,03 <i>t</i>	13,1
	3	3,83 <i>k</i>	49,7
	4	3,55 <i>k</i>	49,2
	5	—	186,6
	6	—	186,5
	7	3,32 <i>s</i>	43,6
	8	3,27 <i>s</i>	43,5

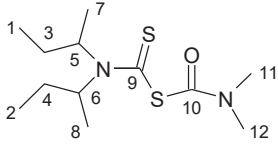
A gátolt rotáció következtében a spektrumban jelfelhasadás figyelhető meg.

***S*-trimetilszilil-*N,N*-di-szek-butilditiokarbamidát és *N,N*-dimetil-karbamoil-klorid reakciója**



A) A reakcióelegy egy kis részletét kivettem és az illékony komponenseket szobahőmérsékleten vákuumdesztilláció segítségével 1,5 mbar-on távolítottam el. NMR segítségével megállapítottam, hogy a desztillációs maradékban egy vegyes anhidrid keletkezett, de az átalakulás nem volt teljes.

NMR spektroszkópai adatok:

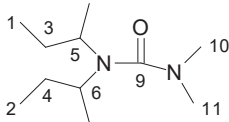
		¹ H-NMR δ / ppm	¹³ C-NMR δ / ppm
	1, 2	1,20 <i>t</i> ; 1,20 <i>t</i>	9,9; 9,8
	3, 4	2,0 <i>sz</i> ; 2,0 <i>sz</i>	25,6; 25,1
	5, 6	4,4 <i>sz</i> ; 3,3 <i>sz</i>	52,5; 52,4
	7, 8	1,6 <i>sz</i> ; 1,6 <i>sz</i>	14,7; 15,2
	9	—	187,2
	10	—	163,5
	11, 12	2,75 <i>s</i> ; 2,75 <i>s</i>	38,1; 36,9

A gátolt rotáció következtében a spektrumban több esetben széles jelek és jelfelhasadások figyelhetők meg.

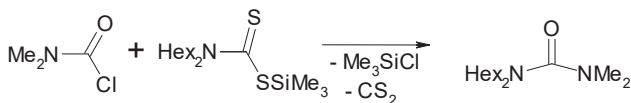
B) A reakcióelegy maradék részéhez feleslegben *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidátot adtam. Vákuumdesztilláció segítségével szobahőmérsékleten 1,5 mbar-on távolítottam el az

illékony komponenseket. A desztillációs maradékban főleg a szén-diszulfid vesztett vegyes karbamid volt, de emellett a kiindulási anyagokat is ki lehetett mutatni az NMR segítségével.

NMR spektroszkópiai adatok:

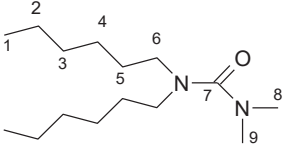
		¹ H-NMR δ / ppm	¹³ C-NMR δ / ppm
	1, 2	a kiindulási anyagokkal átfedő széles jelek	11,6
	3, 4		27,4
	5		65,4
	6		57,0
	7, 8		17,8
	9	—	165,8
	10, 11	2,50 s	36,5; 35,9

S-trimetilszilil-N,N-dihexilditiokarbamidát reakciója N,N-dimetil-karbamoil-kloriddal

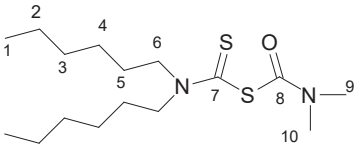


A narancsvörös színű átlátszó olajos termék 136-139 °C közötti hőmérsékleten desztillál át 1,5 mbar-on, amely az NMR spektrum alapján egy karbamid. IR: ν(C=O) 1651 cm⁻¹, ν(N-C-N) 1467 cm⁻¹.

NMR spektroszkópiai adatok:

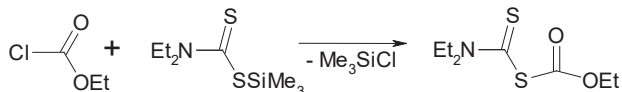
		¹ H-NMR δ / ppm	¹³ C-NMR δ / ppm
	1	0,61 t	13,9
	2	~ 1,04 (átfedő jelek)	22,6
	3		26,6
	4		31,6
	5	1,23 sz	28,5
	6	2,82 t	48,0
	7	—	163,3
	8, 9	2,51 s	38,5

B) A fenti reakciót reprodukáltam azzal a különbséggel, hogy a reakcióidő eltelte után az oldószer ledesztillálását követően a reakcióelegyet az illékony komponensektől szobahőmérsékleten végrehajtott vákuumdesztillációval távolítottam el. A desztillációs maradék egy vörösbarna szilárd anyag (olvadáspontja 46 °C), amely az NMR alapján egy vegyes anhidrid. NMR spektroszkópiai adatok:

	$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
1	0,87 <i>t</i>	15,2
2	~ 1,34 (<i>átfedő jelek</i>)	22,6
3		26,7
4		31,6
5	1,48 <i>sz</i>	28,3
6	3,02 <i>sz</i>	48,0
7	—	180,6
8	—	165,6
9, 10	2,75 <i>s</i>	38,7

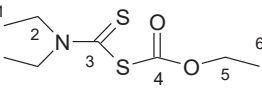
A gátolt rotáció következtében a spektrumban széles jelek figyelhetők meg.

S-trimetilszilil-*N,N*-dietilditiokarbamidát és klórhangyasav-etil-észter reakciója



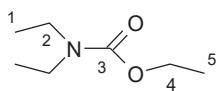
A) A reakcióelegyből az illékony komponenseket szobahőmérsékleten végrehajtott vákuumdesztilláció segítségével 1,5 mbar-on távolítottam el. Az NMR vizsgálatok alapján a desztillációs maradékban egy vegyes anhidridszármazék, illetve a bomlást kísérő szén-diszulfidvesztés következtében létrejött karbamát volt. IR (anhidridszármazék): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1692 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1266 cm^{-1} .

NMR spektroszkópiai adatok:

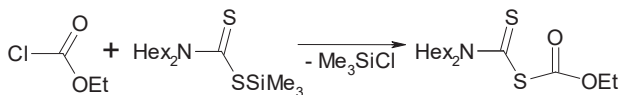
	$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
1	1,10 <i>t</i>	13,7
2	4,14 <i>k</i>	48,8 és 50,6
3	—	181,7
4	—	165,5
5	4,36 <i>k</i>	64,6
6	1,32 <i>t</i>	14,2

B) A reakcióelegyhez feleslegben *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetiltikarbamidátot adtam, majd szobahőmérsékleten fél napot kevertettem. Az NMR vizsgálatok azt mutatták, hogy az elegyhez feleslegben hozzáadott *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetiltikarbamidát nem lépett reakcióba a vegyes anhidridszármazékkal, csupán a CS_2 -kiválás haladt előre.

A bomlásból származó karbamát NMR spektroszkópiai adatai:

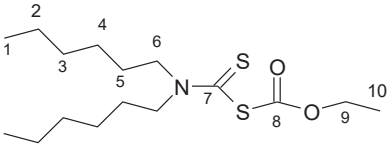
	¹ H-NMR δ / ppm	¹³ C-NMR δ / ppm
1	1,10 <i>t</i>	13,7
2	4,14 <i>k</i>	48,8 és 50,6
3	—	155,9
4	4,36 <i>k</i>	64,6
5	1,32 <i>t</i>	14,2

***S*-trimetilszilil-*N,N*-dihexilditiokarbamidát és klórhangyasav-etilészter reakciója**



A) A reakcióelegy szobahőmérsékleten, 1,5 mbar-on végrehajtott vákuumdesztillációja során egy barnás olaj maradt vissza. A desztillációs maradék tartalmazta a vegyes anhidridszármazékot és a szén-diszulfid vesztes közben keletkezett karbamátot.

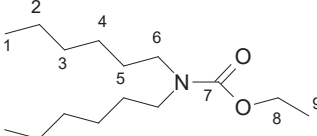
Az anhidridszármazékhoz tartozó IR jelek: $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1135 cm^{-1} , $\nu(\text{N}-\text{C}=\text{S})$ 1378 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1699 cm^{-1} . NMR spektroszkópiai adatok:

	¹ H-NMR δ / ppm	¹³ C-NMR δ / ppm
1	0,86 <i>sz</i>	14,0
2	~ 1,32 (átfedő jelek)	26,6
3		22,6
4		31,5
5	1,71 <i>sz</i> , 1,81 <i>sz</i>	26,6
6	3,73 <i>t</i> , 3,93 <i>t</i>	54,4
7	—	182,1
8	—	165,5
9	4,37 <i>k</i>	64,8
10	1,32 <i>sz</i>	14,1

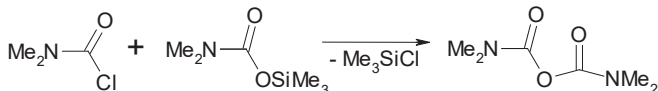
B) A reakciót elvégeztem az előző módon, majd feleslegben *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidátot adtam hozzá. A reakcióelegyből az illékony komponenseket izoterm vákuumdesztillációval 1,5 mbar-on távolítottam el. A desztillációs maradék GC-MS vizsgálata során négy főkomponenst azonosítottam. A desztillációs maradék tartalmazta az át nem alakult *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidátot. Kimutatható volt a szabad dihexil-

amin, amely valószínűleg az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dihexilditiokarbamidát bomlásából (hidrolízis) származik. A szabad dihexil-aminnal reakcióba lépett az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidattal és az átaminálás következtében keletkezett az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dihexilkarbamidát is jelen volt a reakcióelegyen. Kimutattam még az *N,N*-dihexil-*O*-etilkarbamátot, amely a vegyes anhidridszármazék bomlása során, a szénkéneg vesztese közben keletkezett, forráspontja 116-118 °C között 1,5 mbar-on. A karbamát IR jele: $\nu(\text{C=O})$ 1727 cm^{-1} .

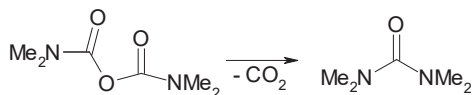
NMR spektroszkópai adatok:

		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
1		0,86 s	14,1
2		1,32 sz	25,6
3			22,6
4			28,6
5		1,70 sz, 1,81 sz	26,3
6		3,73 t; 3,93 t	56,2
7		—	156,4
8		4,37 k	60,8
9		0,86 s	14,2

***O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidát és *N,N*-dimetil-karbamoil-klorid reakciója**

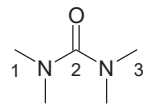


A) Az illékony komponenseket szobahőmérsékleten végrehajtott vákuumdesztillációval távolítottam el 1,5 mbar-on, a lombikban egy szintelen folyadék maradt vissza. A desztillációs maradékban az anhidrid és a bomlásából származó tetrametil-karbamid is jelen volt. A termékelegyből a létrejött anhidridet GC-MS spektroszkópia segítségével azonosítottam. A molekulaion nem jelent meg a spektrumban, a báziscsúcs a metilvesztett anhidrid $m/z = 145$. Egyéb intenzív jelek: $m/z = 101$ (metil és szén-dioxid vesztett anhidrid, 88%); $m/z = 72$ ($\text{M} - 88^+$, 92%); $m/z = 93$ ($\text{M} - 67^+$, 97%).

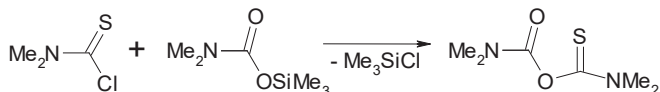


B) A reakcióelegyet egy órán keresztül visszafolyós hűtővel ellátott berendezésben forraltam. IR: $\nu(\text{C=O})$ 1656 cm^{-1} .

Az NMR vizsgálat alapján karbamid keletkezett.

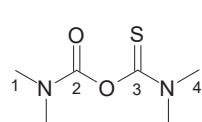
		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
	1	2,75 s	36,7
	2	—	163,5
	3	2,75 s	36,7

***O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidát és *N,N*-dimetil-tiokarbamoil-klorid reakciója**



A) Az illékony komponenseket szobahőmérsékleten vákuumdesztillációval (1,5 mbar) távolítottam el. A desztillációs maradék egy vegyes anhidrid, olvadáspontja $98\text{ }^\circ\text{C}$, amelyet NMR segítségével azonosítottam. IR: $\nu(\text{C=O})$ 1623 cm^{-1} , $\nu(\text{C=S})$ 1260 cm^{-1} , $\nu(\text{N-C=S})$ 1386 cm^{-1} .

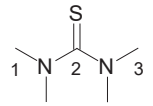
NMR spektroszkópai adatok:

		$^1\text{H-NMR}$ δ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ δ / ppm
	1	2,98 s	34,6
	2	—	168,3
	3	—	184,4
	4	3,06 s	45,0

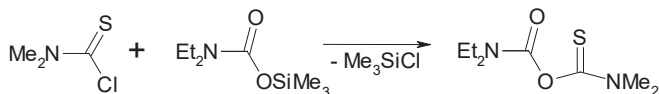
B) Párhuzamosan elvégeztem egy másik vizsgálatot, amelynek során a trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidát és a tiokarbamoil-klorid anyagmennyiség aránya 2:1 volt.

Az illékony komponensek eltávolítása után a vákuumdesztillációt melegítés közben folytattam. $40\text{ }^\circ\text{C}$ körüli fürdőhőmérsékletnél egy fehér színű szilárd párlat keletkezett. Az adólombikban is egy piszkosfehér szilárd anyag maradt vissza. A későbbi szerkezetmeghatározás alapján a párlat és a desztillációs maradék is a tetrametil-tiokarbamid. A tetrametil-tiokarbamid keletkezése azzal magyarázható, hogy a reakcióban keletkező vegyes anhidrid a feleslegben lévő szililkarbamidáttal lépett reakcióba. A desztillációval tisztított termékre a hozam 76%-os. IR: $\nu(\text{C=S})$ 1365 cm^{-1} .

NMR spektroszkópai adatok:

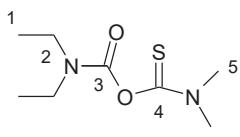
		¹ H-NMR δ / ppm	¹³ C-NMR δ / ppm
	1, 3	3,08 s	43,2
	2	—	193,9

***O*-trimetilszilil-*N,N*-dietilkarbamidát és *N,N*-dimetiltiokarbamoil-klorid reakciója**



Az illékony komponenseket vákuumdesztilláció segítségével szobahőmérsékleten, 1,5 mbar-on távolítottam el. Az NMR vizsgálat kimutatta, hogy az átalakulás nem teljes, a kiindulási anyagok jelen vannak a desztillációs maradékban, a vegyes anhidrid mintegy 12%-ban keletkezett. IR: ν(C=O) 1646 cm⁻¹, ν(C=S) 1269 cm⁻¹.

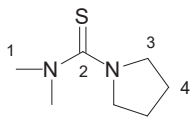
NMR spektroszkópai adatok:

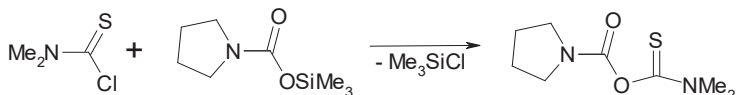
		¹ H-NMR δ / ppm	¹³ C-NMR δ / ppm
	1	1,17 t	14,0
	2	3,58 k	42,5
	3	—	168,2
	4	—	184,6
	5	3,24 s	45,6

Pirrolidin-*N*-karbonsav-trimetilszilil-észter és *N,N*-dimetiltiokarbamoil-klorid reakciója

A) A vákuumdesztilláció során 128 °C-on, 1,5 mbar-on egy kevés fehér színű szilárd anyag vált ki a szedőlombikban. A szerkezetkutatás során kiderült, hogy ez az anyag a tetrametil-tiokarbamid, amely a kiindulási tiokarbamoil-klorid nemkívánt hidrolízisével keletkezett. A főpárlat 140-142 °C-on 1,5 mbar-on desztillált át. A főpárlat enyhén sárgás olajszerű folyadék, amely egy tiokarbamid. IR: ν(C=S) 1349, 1401, 1500 cm⁻¹.

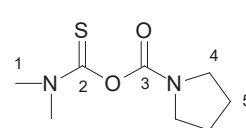
NMR spektroszkópiai adatok:

	¹ H-NMR δ / ppm	¹³ C-NMR δ / ppm
1	3,03 <i>s</i>	43,0
2	—	189,3
3	3,65 <i>t</i>	53,1
4	1,91 <i>m</i>	25,6



B) Mivel a várt vegyes anhidrid nem keletkezett, ezért a kísérletet még egyszer az előzőekben leírt módon újra elvégeztem. Az oldószer léggöri desztillációja után az elegyet szobahőmérsékleten izoterm vákuumdesztilláltam 1,5 mbar-on. A hőmérsékletet emelve az előpárlatot 54 °C-on szedtem, amely a kiindulási anyagokat tartalmazta. A főpárlatot 80-105 °C közötti hőmérsékleten szedtem, amely a várt vegyes anhidrid mellett tiokarbamidot és tiokarbamoil-kloridot tartalmazott. IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1612 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1522 cm^{-1} .

NMR spektroszkópiai adatok:

	¹ H-NMR δ (ppm)	¹³ C-NMR δ (ppm)
1	3,55 <i>s</i>	45,2
2	—	185,0
3	—	163,5
4	3,92 <i>sz</i>	53,0
5	2,10 <i>sz</i>	25,5

C) A B pontban leírtak szerint újra elvégeztem a kísérletet, majd feleslegben *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidát adtam hozzá. Fél napos szobahőmérsékleten való kevertetés után az elegy kétfázisúvá vált. Az NMR vizsgálatok alapján a felső fázis a kétfajta szililkarbamidát tartalmazta főleg, míg az alsó fázis a fent említettek mellett tartalmazta a vegyes anhidridet, a bomlásából származó karbamidot, valamint a kiindulási karbamoil-kloridot.

3.3. Kísérleti eszközök

A tömegspektrumokat VG 12-250 típusú spektrométerrel vettük fel, 70 eV-os elektronütköztetéssel. Az ionforrás hőmérséklete 250 °C, a spektrumot m/z 30-400 tömegtartományban rögzítette a készülék. A GC-MS felvételek készítésénél a mérés GC 5790A HP típusú készüléken történt, az injektor hőmérséklete 200 °C volt. A hőmérsékletprogram 50 °C - 250 °C-ig, 8 °C /perc sebességgel. Az oszlop RH5 MS+ 30 m X 0,25 mm, a filmvastagság (df) 0,25 µm volt, vivőgázként He 5.0 használtam és a belépő nyomás 80 kPa volt.

Az ^1H -NMR és a ^{13}C -NMR spektrumokat Bruker Avance 250 spektrométerrel, Windows NT 4 operációs rendszer alatt futó, Bruker XWIN-NMR 3.0 és ICON-NMR 3.0 programok segítségével vettem fel. A méréseket 250,13 MHz ^1H és 62,90 MHz ^{13}C frekvencián szobahőmérsékleten végeztem, CDCl_3 -ban, TMS-t alkalmazva belső standardként.

Az IR spektrumokat Bruker IFS 55 típusú készüléken, folyadékfilm formájában határozták meg.

A gázkromatográfiás retenciós indexeket CP 9000 típusú készülékkel határoztam meg. Az injektor hőmérséklete 280 °C volt, detektorként lángionizációs detektort alkalmaztam, amelynek a hőmérséklete 290 °C volt. Az oszlop HP Ultra-1, 35 m X 0,2 mm, a filmvastagság 0,33 µm volt, vivőgázként He 5,0 használtam és a belépő nyomás 125 kPa volt. A Kováts-indexek meghatározása lineáris kolonnafűtés mellett történt (60 °C - 280 °C-ig, 10 °C /perc sebességgel).

4. Eredmények összefoglalása

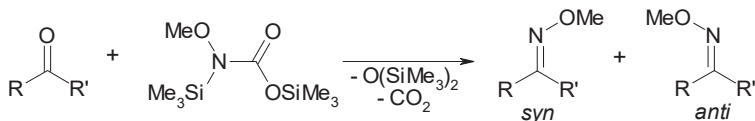
4.1. Szililkarbamidátok reakciói

4.1.1. Enaminok képződése

A propionaldehidből és etil-metil-ke-tonból etilén-glikol, illetve propilén-glikol segítségével, cirkónium-tetraklorid katalizátort alkalmazva dioxolánokat állítottam elő. A keletkezett dioxolánokat az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal reagáltattam enaminok előllítása céljából. Az így létrehozott dioxolánok nem léptek reakcióba az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal. Megállapítottam, hogy az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidát és az oxovegyületek reakciójában az enaminok keletkezése mellett végbemenő aldolkondenzációs reakció nem védhető ki az oxovegyület dioxolánokká alakításával.

4.1.2. Oximok képződése

Az *N,O*-bisz-trimetilszilil-*N*-metoxi-karbamidát és ke-tonok reakciójának szisztematikus vizsgálatában megállapítottam, hogy metil-izobutil-ke-ton, ciklohexanon, acetecetészter, 4-hidroxi-acetofenon esetében megtörtént a várt átalakulás, a reakciókban szén-dioxid és sziloxán kihaladása közben a megfelelő *N*-metil-oxim *syn* és *anti* izomerek keveréke keletkezett. A 4-hidroxi-acetofenon esetében a hidroxil-csoport szilileződése is megtörtént. Acetecetészter esetében a reakció csak a keto-csoporton ment végbe.



Az eljárás előnye, hogy a hidroximok alkilezésénél fellépő gyakori mellékreakcióval, a nitronképződéssel ebben az eljárásban nem kell számolni. Hasonlóképpen, az amin hatására lejátszódó halogénszubsztitúció sem megy végbe az α -halogénezett ke-tonoknál. A 2-klór-ciklopentanon és a 2-klór-ciklohexanon esetén megállapítottam, hogy a várt *N*-metil-oxim keletkezett jó termeléssel.

A fentiek alapján megállapítható, hogy preparatív szempontból ez az eljárás *N*-metil-iminek előállítására ugyan alkalmas, de nem rendelkezik komoly előnnyel az eddig ismert eljárásokhoz képest. Az *N*-fenil-iminek esetében olyan kismértékű volt az átalakulás, hogy preparatív szempontból nem hasznosítható ez az eljárás.

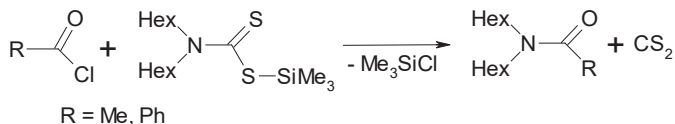
Az iminek az oximoknál megismert kétlépéses mechanizmus szerint keletkeznek a fenti reakciókban.

A szilil-xantátok és tioszénsav-észterek szililezett származékait nem sikerült előállítani, az előbbieket esetében ez valószínűleg a kis termikus stabilitásukra vezethető vissza.

4.2. Szililditiokarbamidátok reakciói

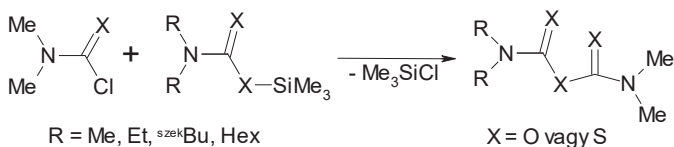
Az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dialkilditiokarbamidátot (alkil = etil, hexil) reagáltattam különböző oxovegyületekkel (metil-izobutil-keton, ciklohexanon, propionaldehid, acetilacetone). Az átalakulások egyik esetben sem vezettek egyértelmű termékhez, összetett reakcióelegyekhez jutottam, tehát a szilil-ditiokarbamidátok ezen reakciói preparatív szempontból nem hasznosíthatók.

Az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dialkilditiokarbamidát karbonsav-kloridokkal való reakciójában klórszilán lép ki, acetyl-, illetve benzoil-kloriddal az átalakulás kvantitatíve végbement, a klórszilán kilépése mellett szén-diszulfid keletkezett és a megfelelő savamid.



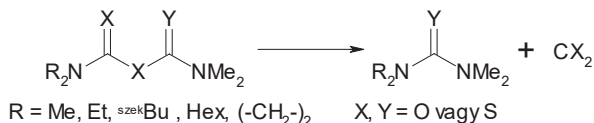
4.3. Vegyes szililkarbamid- és szililditiokarbamidsav anhidridek

Megállapítottam, hogy a szililkarbamidátok és ditiokarbamidok az *N,N*-dimetil-karbamoil-kloriddal, illetve az *N,N*-dimetil-tiokarbamoil-kloriddal reakcióba lépnek, és változatos karbamidsav anhidridek keletkeztek.



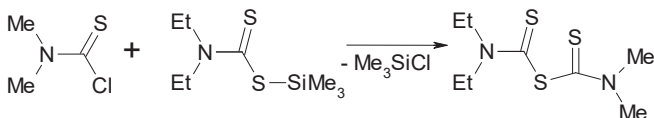
Megfigyeltem, hogy minél nagyobb méretű a ditiokarbamidatón lévő alkilcsoport, annál több időt vesz igénybe az átalakulás.

Habár az előállított vegyes anhidridek szobahőmérsékleten stabilnak mutatkoztak, több hetes állás után lassú bomlás volt észlelhető, amelyek során szén-dioxid, illetve szén-diszulfid kihasadása történt meg. Karbonil-szulfid kihasadását egyik esetben sem tapasztaltam.

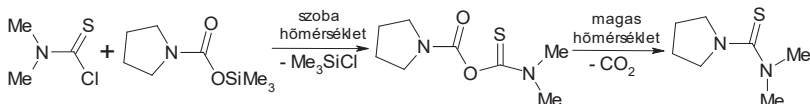


Megállapítható, hogy a kéntartalom növekedésével növekszik a vegyes anhidrid termikus stabilitása. Hasonló tapasztalat figyelhető meg, abban az esetben is, ha a vegyes anhidrid két részét nem oxigénatom, hanem kénatom köti össze.

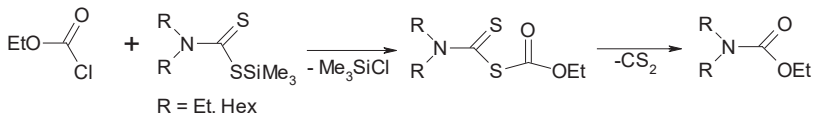
Az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dietilditiokarbamidát és az *N,N*-dimetil-tiokarbamoil-klorid reakciójában szokatlanul nagy termikus stabilitású vegyes anhidrid jött létre. A vákuumdesztilláció során sem bomlott, sőt több hónap elteltével az újabb vizsgálatok sem utaltak bomlásra.



A pirrolidin-*N*-karbonsav-trimetilszilil-észtert *N,N*-dimetil-tiokarbamoil-kloriddal reagáltatva szobahőmérsékleten a megfelelő anhidrid keletkezett. Ha a reakció vagy a feldolgozás során magas hőmérséklet (80 °C fölött) alkalmaztam, akkor a vegyes anhidrid szén-dioxidot veszített és a megfelelő tiokarbamid keletkezett.

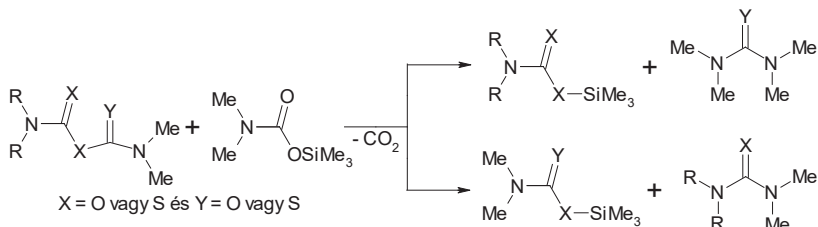


Tanulmányoztam a klórhangyasav-etilészter reakcióját szobahőmérsékleten az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dihexilditiokarbamidáttal és az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dietilditiokarbamidáttal.



A fenti reakciókban az elsődlegesen képződő anhidrid szén-diszulfid veszítéssel járó bomlását tapasztaltam, amelynek eredményeképpen *N,N*-dialkil-*O*-etil-karbamát keletkezett.

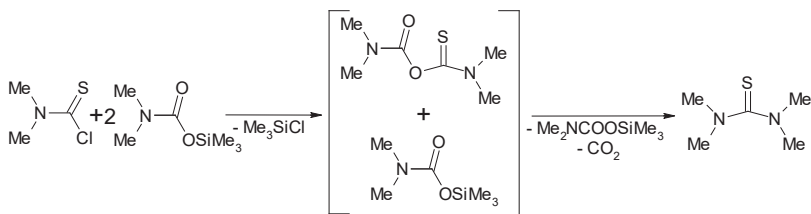
Hat anhidridet, illetve anhidrid származékot reagáltattam az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal. Minden esetben megfigyelhető volt a szén-dioxid, vagy a szén-diszulfid kihasadása a vegyes anhidridből, két eset kivételével pedig csak ez az átalakulás ment csupán végbe. Minden esetben a reakció az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal két irányba mehet végbe:



Ha a vegyes anhidrid két részét oxigén kapcsolja össze, feltételezhető, hogy az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal való reakció végbemegy.

Amennyiben a vegyes anhidrid ditiokarbamidátból származik, akkor nem történik reakció, csupán a szén-diszulfid eliminációját tapasztalhatjuk. Ha oxigénen keresztül kapcsolódik a két molekularészlet, akkor az szilileződik és a megfelelő karbamát mellett tiokarbamid keletkezik.

Ha az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidátot és az *N,N*-dimetiltio karbamoil-kloridot 2 : 1 anyagmennyiség arányban reagáltattam egymással, a reakcióban a tetrametil-tiokarbamidhoz jutottam jó termeléssel.



4.4. Visszatekintés

Kutatásaim során több mint száz előkísérletet végeztem el. Az előkísérletek tapasztalataiból kiindulva közel ötven körüli reakciót hajtottam végre preparatív méretben. A fentebb említett reakciók közül néhány reakciót többször is reprodukáltam (elsősorban a vegyes anhidridek előállításánál), különböző reakciókörülményt vagy anyagmennyiséget alkalmazva az új kísérleti eredmény céljából. Az előkísérletek közül közel tízet leírtam az iminek témakörben, mivel ezen reakciókban keletkezett a várt termék, de az átalakulás mértéke nem megfelelő, ezért preparatív célra nem alkalmas az eljárás.

A kísérleteim során előállított oximok közül három, eddig az irodalomban le nem írt, ismeretlen vegyület, iminek esetében egy ilyen vegyületet állítottam elő. Az előállított vegyes anhidridek és a bomlásukból származó anyagok közül az irodalomban eddig nyolcat nem írtak le. Számos esetben sikerült a már ismert vegyületek hiányzó szerkezetkutatási adatait pótolni (pl. C-13 NMR).

Irodalomjegyzék

-
- ¹ H. Breederveld, *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 1126 (1960)
- ² H. Breederveld, *Rec. Trav. Chim.*, **81**, 276 (1962)
- ³ G. Wolff, M. Michalik, H. Kelling, *J. Prakt. Chem.*, **320(5)**, 807 (1978)
- ⁴ M. Yokoyama, T. Imamoto, *Synthesis*, 797 (1984)
- ⁵ D. Knausz, A. Meszticzky, L. Szakács, B. Csákvári, K. Újszászy, *J. Organomet. Chem.*, **265**, 11 (1983)
- ⁶ R. Szalay, D. Knausz, L. Szakács, K. Újszászy and P. Sohár, *J. Organomet. Chem.*, **487**, 267 (1995)
- ⁷ Y. Yamamoto, D. S. Tarbell, *J. Org. Chem.*, **36** (20), 2955 (1971)
- ⁸ V. D. Seludjakov, A. D. Kirilin, V. F. Mironov, *Zs. Obscsej Himii*, **47** (2), 1515 (1977)
- ⁹ V. D. Seludjakov, A. I. Guszev, A. B. Dimitrijeva, M. G. Losz, A. D. Kirilin, *Zs. Obscsej Himii*, **53**, 2276 (1983)
- ¹⁰ V. D. Seludjakov, A. B. Dimitrijeva, A. I. Guszev, G. M. Analkova, A. D. Kirilin, *Zs. Obscsej Himii*, **54**, 2298 (1984)
- ¹¹ L. Birkofer, P. Sommer, *J. Organomet. Chem.*, **35**, C15 (1972)
- ¹² M. Mörtl, D. Knausz, Zs. Kolos, L. Szakács, B. Csákvári, *J. Organomet. Chem.*, **482**, 183 (1994)
- ¹³ L. Birkofer, K. Krebs, *Tetrahedron Lett.*, **7**, 885 (1968)
- ¹⁴ C. Mannich, H. Davidson, *Chem. Ber.*, **69**, 2106 (1930)
- ¹⁵ R. Comi, R. W. Franck, M. Reitano, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Letters*, **33**, 3107 (1973)
- ¹⁶ L. H. Hellberg, A. Juarez, *Tetrahedron Letters*, **40**, 3553 (1974)
- ¹⁷ M. Riviere-Baudet, J. Satgé, *Rec. Trav. Chim.*, **89**, 1281 (1970)
- ¹⁸ J. C. Pommier, A. Roubineau, *J. Organomet. Chem.*, **50**, 101 (1973)
- ¹⁹ W. White, H. Weingarten, *J. Org. Chem.*, **32**, 213 (1967)
- ²⁰ F. Kardon, M. Mörtl, D. Knausz, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 8937 (2000)
- ²¹ H. Weingarten, W. White, *J. Org. Chem.*, **31**, 2874 és 4041 (1966)
- ²² S. A. Glickman, A. C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1017 (1945)

-
- ²³ B. Unterhalt: a *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie* című könyben; (Szerk.: D. Klamann, H. Hagemann), Georg Thieme Verlag Stuttgart **1990**, E14/b 1. rész, 287-434 oldal, és az ott megadott referenciák.
- ²⁴ J. A. Skorcz, J. T. Suh, C. I. Judd, *J. Med. Chem.*, **9**, 658 (1966)
- ²⁵ B. Buehler, *J. Org. Chem.*, **32**, 261 (1967)
- ²⁶ A. B. Boose jr., L. W. Jones, R.T. Major, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3530 (1931)
- ²⁷ S. Tanimoto, T. Yamadwa, T. Sugimoto, M. Okano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 627 (1979)
- ²⁸ B. Unterhalt, H. Köehler, *Synthesis*, 265 (1977)
- ²⁹ S. Brittner, S. Grinberg, *J. Chem. Soc. Pl*, 1708 (1976)
- ³⁰ A. F. Ferris, *J. Org. Chem.*, **24**, 1726 (1959)
- ³¹ B. Unterhalt, H. Kochler, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **312**, 746 (1979)
- ³² M. Krajewska, R. Palanowski, J. Wolf, *Chem. Abstr.*, **73**, 35231 (1970) Pl. P. 59077 (1967)
- ³³ S.-C. Tsay, H. V. Patel, J. R. Hwu, *Synlett*, 939 (1998)
- ³⁴ T. Sasaki, T. Zoshioka, *Tetrahedron Lett.*, 827 (1968)
- ³⁵ T. Shakakibara, Y. Ikeda, R. Sudoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **55**, 635 (1982)
- ³⁶ N. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **34**, 270, (1961)
- ³⁷ L. Volondarsky, A. Ya. Tikhonov, *Synthesis*, 704 (1986)
- ³⁸ S. Pawlenko: a *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie* című könyben; (Szerk.: D. Klamann, H. Hagemann), Georg Thieme Verlag Stuttgart **1990**, E14/b 1. rész , 222-278 oldal, és az ott megadott referenciák.
- ³⁹ H. Schiff, *Lieb. Ann.*, **131**, 118 (1864)
- ⁴⁰ S. Patai, *The Chemistry of the amino group*, Interscience, 367-392 (1968)
- ⁴¹ W. Steglich, K. Burger, M. Dürr, E. Burgis, *Chemische Ber.*, **107**, 1488 (1974)
- ⁴² H. Weingarten, J. P. Chupp, V. A. White, *J. Org. Chem.*, **32**, 3246 (1967)
- ⁴³ C. Stein, B. De Jeso, J. C. Pommier, *Synth. Comm.*, **12**, 495 (1982)
- ⁴⁴ N. Duffant, J. P. Dupin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3205 (1966)
- ⁴⁵ J. J. Eisch, R. Sanchez, *J. Org. Chem.*, **51**, 1848 (1986)
- ⁴⁶ E. Zbiral, J. Stron, *Lieb. Ann.*, **725**, 29 (1969)
- ⁴⁷ K. H. Merothra, G. Prasad, *Tetrahedron Lett.*, 43, 4179 (1978)
- ⁴⁸ R. Kupfer, S. Meier, E.-U. Würthwein, *Synthesis*, 688 (1984)
- ⁴⁹ W. Ando, M. Tsumaki, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3073 (1982)
- ⁵⁰ B. L. Feringa, J. F. G. A. Jansen, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 507 (1986)

-
- ⁵¹ U. Kraatz: a *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie*; (Szerk.: H. Hagemann), Georg Thieme Verlag: Stuttgart - New York, **1983**, E4 kötet 458-478 és 1000-1014 old.
- ⁵² D'Angeli, A. Illiceto, *Gass. Chim. Ital.*, **89**, 2095 (1959)
- ⁵³ R. E. Dawis, A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 440 (1964)
- ⁵⁴ J. Wortmann, G. Gattow, *Z. Anorg. Alg. Chem.*, **377**, 79 (1970)
- ⁵⁵ M. D. Mizsirikij, V. O. Reichsfeld, *Zs. Obs. Him.*, **56**, 1547 (1986)
- ⁵⁶ A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 1147 (1961)
- ⁵⁷ T. M. Kitson, *J. Chem. Soc. Pl*, 565 (1977)
- ⁵⁸ S. Gronowitz, A. B. Hörnfeldt, M. Temciuc, *Synthesis*, **5**, 483 (1993)
- ⁵⁹ D. S. Tarbell, R. P. F. Scharrer, *J. Org. Chem.*, **27**, 1972 (1962)
- ⁶⁰ S. N. Singh, M. V. George, *Tetrahedron*, **31**, 2029 (1975)
- ⁶¹ R. W. White, *Can. J. Chem.*, **32**, 867 (1954)
- ⁶² H. R. Kricheldorf, E. Leppert, *Synthesis*, 435, (1971)
- ⁶³ Y. N. Bezobrazov, V. P. Briszova, R. A. Gukova, *Zs. Org. Him.*, **7**, 2282 (1971)
- ⁶⁴ G. Hagelloch, K. Liebermeister, *Z. Naturforschung*, **6.B**, 147 (1951)
- ⁶⁵ H. R. Kricheldorf, *Lieb. Ann.*, **748**, 101 (1971)
- ⁶⁶ J. E. Hodgkins, W. P. Reeves, Y-T. G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2535 (1961)
- ⁶⁷ J. J. D'Amico, T. Schafer, *Phos. Sulf.*, **9**, 301 (1980)
- ⁶⁸ B. Karimi, H. Seradj, *Synlett*, **6**, 805 (2000)
- ⁶⁹ Nagy Zoltán: Trimetilszilil-*N,N*-dialkil-ditiokarbamidátok szintézise és szililezőkész-ségük vizsgálata (diplomamunka), ELTE TTK Általános- és Szervetlen Kémiai Tanszék, **1986**
- ⁷⁰ D.S. Ribeiro, P.S. Olivato, R. Rittner, *Magn. Reson. Chem.*, **38**, 627 (2000)
- ⁷¹ K. Griesbaum, X. Liu, A. Kassiaris, M. Scherer, *Liebigs Ann.*, **7**, 1381 (1997)
- ⁷² K. Griesbaum, X. Liu, H. Henke, *J. Org. Chem.*, **63(1)**, 1086 (1998)

Egyoldalas magyar nyelvű összefoglaló

Számos szililkarbamidátot és szilil-ditiokarbamidátot állítottam elő az irodalomban leírt módon. A fenti vegyületek reakcióját vizsgáltam meg különböző oxo-csoportot tartalmazó vegyülettel, valamint a szilil-ditiokarbamidátok reakcióját savkloridokkal.

Megvizsgáltam az *N,O*-bisz-trimetilszilil-*N*-metoxi-karbamidát reakcióját oxovegyületekkel, a reakciókban metil-oximokhoz jutottam. Ezen reakciókban az oximok általában jó termeléssel jöttek létre és a más eljárásoknál tapasztalható mellékreakciók nem mentek végbe. Megállapítottam, hogy az oximképződés nem a szilil-enol-éteren keresztül megy végbe, sőt ezen vegyület képződése gátolja az oximképződést.

A fenti kondenzációs reakció analógiáját alapul véve előállítottam az *N*-metil-*N,O*-bisz-trimetilszilil- és *N*-fenil-*N,O*-bisz-trimetilszilil-karbamidátot és reagáltattam oxovegyületekkel iminek előállítása céljából. Ezekben a reakciókban a várt *N*-metil-, illetve *N*-fenil-iminek keletkeztek. Az *N*-metil-iminek 20-50%-os kitermeléssel képződtek, míg az *N*-fenil-imineknél rendkívül kismértékű volt az átalakulás, ezért preparatív szempontból nem igazán hasznosítható egyik reagens sem iminek előállítására.

Az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidátot ketonokkal reagáltatva enaminokat kapunk. Ha az *S*-trimetilszilil-*N,N*-dialkilditiokarbamidátot reagáltatom különböző ketonokkal, akkor ezen reakciókban nem kaptam egyértelmű terméket, összetett reakcióelegyhez jutottam, így preparatív szempontból nem hasznosíthatók ezen reakciók.

Az *N,N*-dialkil-szililkarbamidátok és szilil-ditiokarbamidátok a savkloridokkal klórszilán kilépése közben reagálnak. Acetil-, illetve benzoil-kloriddal reagáltatva a megfelelő savamidoz jutottam. Ha karbamoil-, tiokarbamoil-kloriddal, illetve klórhangyasav-etilészterrel reagáltatom a fenti karbamidátokat, akkor különböző vegyes anhidridekhez jutottam. Ezen vegyületek szobahőmérsékleten stabilis vegyületek, amelyek az állás során az összetételtől függően CO₂-ot vagy CS₂-ot veszítenek, de nem tapasztaltam egyik esetben sem a COS vesztést. Megállapítottam, hogy a vegyes anhidridek kéntartalmának növekedésével párhuzamosan nő a termikus stabilitása. A vegyes anhidridek bomlásakor különböző karbamidok- és tiokarbamidok keletkeznek. Az előállított vegyes anhidridek kevésbé reakcióképesek az *O*-trimetilszilil-*N,N*-dimetilkarbamidáttal szemben, mint a karbonsavanhidridek.

Abstract

I have synthesised many silyl-carbamates and silyl-dithiocarbamates according to the methods described in the literature. I have examined the reactions of the above mentioned compounds with other compounds containing different oxo groups and the reactions of silyl-dithiocarbamates with acyl chlorides, respectively.

I have examined the reaction of *N,O*-bis-trimethylsilyl-*N*-methoxy-carbamate with oxo compounds. The reactions have generally yielded methyl-oximes in a satisfactory percentage without the side reactions experienced when using other procedures. I have established that the process of oxime formation does not contain a silyl-enol-ether phase; what is more, the formation of this compound actually hinders the oxime formation.

By analogy with the above condensation reaction, I have synthesised *N*-methyl-*N,O*-bis-trimethylsilyl- and *N*-phenyl-*N,O*-bis-trimethylsilyl-carbamates and reacted these with oxo compounds in order to produce imines. These reactions have yielded the expected *N*-methyl- and *N*-phenyl-imines. The yield of the *N*-methyl-imines was between 20-50% while the conversion rate to *N*-phenyl-imines was rather low. If seen from a preparative aspect, none of the reagents can be used for producing imines.

If *O*-trimethylsilyl-*N,N*-dimethyl-carbamates react with ketones, enamines are produced. The reaction of *S*-trimethylsilyl-*N,N*-dialkyldithiocarbamate with different ketones does not yield unambiguous products, only complex mixtures, so these reactions cannot be used from a preparative point of view.

During the reaction of *N,N*-dialkyl-silylcarbamates and silyl-dithiocarbamates with acyl-chlorides chlorosilane is released. Reacting the above compounds with acetyl- and benzoyl-chloride have resulted in the corresponding acyl-amide. Reacting the above carbamates with carbamoyl-, thiocarbamoyl-chloride or chloroformic acid ethyl ester resulted in different mixed anhydrides. These compounds are stable at room temperature. With time they release CO₂ or CS₂, but I have not experienced COS loss in either of the cases. I have established that the thermic stability of mixed anhydrides increases with their sulphur content; the same result is achieved if the carbamate and carbamoyl parts are connected with a sulphur atom. During the decomposition of mixed anhydrides different carbamates and thiocarbamates are produced. The synthesised mixed anhydrides are less prone to react with *O*-trimethylsilyl-*N,N*-dimethyl-carbamates than carbonic acid anhydrides.